

**Präparative und spektrometrische
Untersuchungen am System
Methylquecksilber - Pniktid**

von

Gert Peter Arnold

aus

Erlangen

1973 # 316

Präparative und spektrometrische Untersuchungen am System Methylquecksilber - Pniktid

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Gert Peter Arnold
aus
Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. 7. 1973

Dekan: Prof. Dr. W. Heumann
1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Breiting
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Ellermann

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Breitingen am Institut für Anorganische Chemie I (Vorstand: Prof. Dr. K. Brodersen) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Dezember 1970 bis Mai 1973 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danke ich für sein Vertrauen und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. Beitelschmidt danke ich für Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR-Spektren.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0019

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Metallo-Komplexe	1
1.1.1. Definition	1
1.1.2. Voraussetzungen für die Bildung von Metallo-Komplexen	2
1.2. Methylmercurio-Komplexe	3
1.2.1. Besondere Eignung des Quecksilbers als Metallo-Ligand	3
1.2.2. Stabilitätsbetrachtungen	4
1.2.3. Überblick über Methylmercurio-Komplexe	8
1.3. Quecksilber-Pniktid-Verbindungen	9
1.4. Problemstellung	10
2. Ergebnisse	11
2.1. Darstellungsmethoden	11
2.1.1. Methylquecksilber-Salze	11
2.1.2. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Komplexe	11
2.1.3. Synthese von Trismethylquecksilber-arsan	13
2.1.4. Versuche zur Synthese von Trismethylquecksilber-stiban bzw. Tetrakismethylmercurio-stibonium-Komplexen	13
2.1.5. Darstellung von Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salzen	14
2.1.6. Versuche zur Darstellung von Methylmercurio-thio-Komplexen	16

	Seite
2.2. Chemische Eigenschaften	19
2.2.1. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Salze	19
2.2.2. Trismethylquecksilber-arsan	20
2.2.3. Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salze	20
2.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	22
2.3.1. Schwingungsspektren der Anionen	22
2.3.2. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Salze	23
2.3.3. Kraftkonstantenberechnungen	30
2.3.4. Vergleich der Tetrakismethylmercurio- pniktonium-Salze	38
2.3.5. Trismethylquecksilber-arsan	41
2.3.6. Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salze	45
2.3.7. ^1H -Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen	62
3. Experimenteller Teil	71
3.1. Analytische Verfahren	71
3.1.1. Quecksilberbestimmung	71
3.1.2. Arsenbestimmung	71
3.1.3. Antimonbestimmung	71
3.1.4. Wasserstoff- und Kohlenstoffbestimmungen	72
3.2. Ausgangsverbindungen	72
3.2.1. Methylquecksilberchlorid	72
3.2.2. Methylquecksilberbromid	72
3.2.3. Methylquecksilbernitrat, -tetrafluoroborat und -hexafluorophosphat	73
3.2.4. Methylquecksilber-t-butoxid	74

3.2. 5. Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff	74
3.2. 6. Trimethylphosphan	77
3.2. 7. Trimethylarsan	78
3.2. 8. Trimethylstiban	79
3.2. 9. Trimethylbismutan	79
3.2.10. Natriumtetrathioosphat $\cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	80
3.2.11. Natriumtrithioosphat $\cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	81
3.2.12. Natriumdithioosphat $\cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	81
3.2.13. Natriummonothioosphat $\cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	82
3.2.14. Natriumtetrathioarsenat $\cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	83
3.2.15. Natriumtrithioarsenat $\cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	83
3.2.16. Natriumdithioarsenat $\cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$	84
3.2.17. Natriummonothioarsenat $\cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	84
3.2.18. Natriumtetrathioantimonat $\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	84
3.3. Darstellung der Tetrakismethylmercurio- pniktonium-Salze	86
3.3. 1. $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4] \text{X}$	86
3.3. 2. Versuch der Darstellung von $[\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_4] \text{X}$	87
3.4. Darstellung von Trismethylquecksilber- pniktiden	88
3.4. 1. $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$	88
3.4. 2. Versuche zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_3$	88
3.5. Darstellung von Monomethylmercurio-trimethyl- pniktonium-Salzen	89

	Seite
3.5.1. $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}-\text{HgCH}_3]\text{X}$	89
3.5.2. $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As}-\text{HgCH}_3]\text{X}$	90
3.5.3. $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb}-\text{HgCH}_3]\text{X}$	91
3.5.4. Versuch zur Darstellung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Bi}-\text{HgCH}_3]\text{X}$	92
3.5.5. Versuch zur Darstellung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}-\text{HgCH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$)	93
3.6. Umsetzungen von $\text{Na}_3\text{MS}_{4-n}\text{O}_n$ mit H_3CHgX	93
3.7. Meßverfahren	93
3.7.1. Infrarot-Spektren	93
3.7.2. FIR-Spektren	94
3.7.3. Laser-Raman-Spektren	94
3.7.4. ^1H -NMR-Spektren	94
4. Zusammenfassung	95
5. Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung

1.1. Metallo-Komplexe

1.1.1. Definition (1, 2)

In Acido-Komplexen des Typus $K_m^1 [K_n^2 A_p^1]$ ($p > n$) liegen im Kristallgitter Baugruppen vor, deren interne Wechselwirkungen zwischen kationischem Zentralatom K^2 und anionischen Liganden A^1 qualitativ und quantitativ erheblich verschieden sind von externen Wechselwirkungen, etwa zwischen K^1 und $[K_n^2 A_p^1]$. Auch in Lösung bleiben derartige Komplexe vielfach als thermodynamisch oder kinetisch stabile Einheit erhalten. In Acido-Komplexen besteht die Möglichkeit weitere, andersartige kationische Liganden an A^1 zu binden, sodaß im Grenzfall A^1 Bestandteil eines Neutralliganden, die komplexe Einheit kationisch und die Komplexverbindung vom Typ $[K_n^2 A_p^1] A_q^2$ wird. Den Metallo-Komplex charakterisieren umgekehrte Verhältnisse. Hier fungieren Anionen als Zentralkörper, Metallkationen als Liganden $[A_p^1 K_m] A_q^2$ ($m > p$).

Während in Acido-Komplexen anionische Liganden mit abgeschlossenen Valenzschalen meist über p-Orbitale und damit koordinativ einzählig an das Zentralatom gebunden werden können, erfolgt die Bindung an Kationen mit Teilbesetzung der Valenzschalen über Hybridorbitale, was Koordinationszahlen von mindestens 2 bedingt. Bei Metallo-Komplexen sind deshalb keine rein binären, einkernige Komplexeinheit

ten bekannt und auch nicht zu erwarten. Im Metallo-Komplex kann sich die von eins verschiedene Zähligkeit der kationischen Liganden auf zwei Arten äußern:

1. Er knüpft Bindungen zu weiteren gleichartigen Zentralanionen unter Ausbildung koordinationspolymerer Metallo-Komplexe.
2. Er lagert einen vom Zentralanion verschiedenen anionischen einzähligen Liganden an, was zur Entstehung eines zweischaligen, einkernigen Metallo-Komplexes Anlaß gibt.

1.1.2. Voraussetzungen für die Bildung von Metallo-Komplexen (2)

Das anionische Zentralatom und der kationische Ligand müssen folgende Voraussetzungen erfüllen:

- a) Als Zentralatome fungieren Anionen, die geringe Energiedifferenzen und dadurch Elektronenanregung und Hybridisierung mehrerer Orbitale ermöglichen, was eine hohe Bindungs- und Koordinationszahl erlaubt. Indizien für nahe benachbarte besetzte und unbesetzte Orbitale sind hohe Polarisierbarkeit, niedrige Ionisierungsenergie, niedrige effektive Kernladungszahlen und niedrige Elektronenaffinität (3).
- b) Als Metallo-Liganden sind niedrig geladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen geeignet, deren Positivierung durch in zweiter Sphäre gebundene, wenig elektronegative Gruppen noch verringert werden kann. In den

bisher untersuchten Metallo-Komplexen üben fast ausschließlich niedrig geladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfiguration $(n-1)d^{10}$ und $(n-1)d^{10}ns^2$ Ligandenfunktion aus, wie Ag(I) und besonders Hg(II), auch Zn(II), Cd(II), Tl(I) und Pb(II). Diese Kationen zeichnen sich durch niedere Werte der Anregungsenergien für die Übergänge $(n-1)d^{10}$ nach $(n-1)d^9ns$ oder hohe Werte für $ns \rightarrow np$ aus. Die hohe Polarisierbarkeit der Liganden trägt auch zur Bildung von Metallo-Komplexen dadurch bei, daß die mit höheren Koordinationszahlen verbundene positive Formalladung des Zentralatoms abgeschwächt wird. Besonders günstige Verhältnisse sind dann zu erwarten, wenn die Ladung auf in zweiter Sphäre gebundene Liganden geringer Elektronegativität weiter verteilt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich die im Pearson- (4) bzw. Ahrlund- (5, 6) Konzept auftretenden weichen Basen (b-Typ) als Zentralatom, die weichen Säuren (b-Typ) als Liganden diese Bedingungen in besonderem Maße erfüllen und sich als Komponenten von Metallo-Komplexen besonders eignen.

1.2. Methylmercurio-Komplexe

1.2.1. Besondere Eignung des Quecksilbers als Metallo-Ligand

Die unter 1.1.2. erwähnte Anregung von $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9ns$

erfolgt innerhalb der IIb-Gruppe am leichtesten im Hg^{2+} -Ion ($n = 6$). Bei der großen Zahl quecksilberhaltiger Metallo-Komplexe (1) zeigt sich, daß Quecksilber in den koordinationspolymeren Metallo-Komplexen die charakteristische Koordinationszahl 2 und die effektive Koordinationszahl 6 einnimmt (7). Die Tendenz zur Ausbildung der niedrigen Koordinationszahl 2 läßt sich bei Quecksilber auf einfache Weise noch verstärken durch Verknüpfen mit einer Organyl-, im einfachsten Fall mit einer Methyl-Gruppe. Da zwischen dem formal ungeladenen Kohlenstoff und dem mit ihm verbundenen Quecksilber nur eine geringe Differenz der Elektronegativität besteht (8), ist geringe Restpositivierung und damit geringe Neigung zur Anlagerung weiterer Acido-Liganden am Quecksilberatom zu erwarten. Auf diese Weise lassen sich mit dem koordinativ einzähligen Methylmercurio-Liganden zweischalige, einkernige Methylmercurio-Komplexe aufbauen.

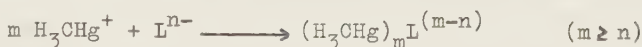
1.2.2. Stabilitätsbetrachtungen

Schwarzenbach und Schellenberg (9) ziehen Parallelen zwischen dem stabilen Kation H_3CHg^+ und dem H^+ , die beide die Koordinationszahl 1 betätigen.



Grundsätzlich kann zwar noch ein zweiter oder dritter Ligand angelagert werden (10), die Existenz solch höherer Komplexe ist bis jetzt nur bei speziellen Bedingungen nachgewiesen. Analog wie Basen mehrere Protonen binden

können, lagern sich auch mehrere H_3CHg^+ -Ionen an ein und dasselbe Zentralatom an.



Die Sequenz $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{HS}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$ entspricht dem Übergang $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{H}_3\text{CHgS}^- \longrightarrow (\text{H}_3\text{CHg})_2\text{S} \longrightarrow (\text{H}_3\text{CHg})_3\text{S}^+$. Es zeigt sich, daß das Methylquecksilber-Kation dem Proton nur im Bezug auf die Einfachheit der Stöchiometrie der Assoziationsreaktion gleicht, es aber eine völlig andere Koordinationscharakteristik besitzt (9).

Die Addukte mit den Halogenid-Ionen ordnen sich in zwei gegensätzliche Stabilitätsreihen



H_3CHg^+ reiht sich unter die weichen Säuren ein (4). Nach der allgemeinen Regel, daß harte Säuren sich bevorzugt mit harten Basen verbinden, weiche Säuren mit weichen Basen, erklärt sich die unterschiedliche Stabilität. Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations erweist sich stöchiometrisch so einfach wie die des Wasserstoffions. Während H^+ aber ein ausgesprochenes a-Kation-Verhalten zeigt (5, 6, 9), besitzt H_3CHg^+ reinen b-Kation-Charakter.

Ähnlich wie bei den Halogeniden, liegen die Verhältnisse bei den Pniktiden und Chalkogeniden: das Methylquecksilber-Kation scheint mit Schwefel- bzw. Phosphor-Derivaten stabilere Verbindungen einzugehen als

mit Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Derivaten. Beim Proton liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Da diese Komplexe in Lösung gebildet werden, wird für die Komplexbildungstendenz die Bereitschaft zur Knüpfung kovalenter Bindungen zwischen den Komplexkomponenten oder der b-Charakter von Akzeptor (d.h. Mercurio-Ligand) und Donator (Zentralatom) oder die Weichheit der Komplexpartner maßgebend. Die Weichheit hängt jedoch von Art und Zahl der Bindungspartner ab. Ausgehend von der HSAB-Theorie, erwartet man eine Erhöhung der Bindungsstabilität von Quecksilber bzw. Methylquecksilber mit einem Zentralatom aus der zweiten Achterperiode gegenüber einem aus der ersten. Kraftkonstantenberechnungen stimmen jedoch nicht genau mit dieser Theorie überein. Auf diese Abweichung wird noch in einem späteren Kapitel (2.3.3.) eingegangen.

In der Skala der weichen Säuren (9) ordnet sich H_3CHg^+ mit einem geschätzten Klopman-Parameter (11) von $-3,7 \text{ eV}$ (2) zwischen Thallium ($-3,37 \text{ eV}$) und Gold ($-4,35 \text{ eV}$) ein. Hg^{2+} ($-4,64 \text{ eV}$) stellt die weichste Säure dar.

Bei bekannten stabilen Mercurio-onium-Komplexen $\text{A}(\text{HgCH}_3)_m^{(m-n)+}\text{X}^-$ (n = Ladungszahl der Anionen) (12, 13, 14) unterscheiden sich die Bildungskonstanten von $\text{A}(\text{HgCH}_3)_m^{(m-n)+}$ und H_3CHgX relativ stark. Untersuchungen der Dissoziation von H_3CHgX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , NO_3^- , ClO_4^-) in wässrigem Medium ergeben (9, 16),

daß Halogenidionen starke Koordinationstendenz gegenüber H_3CHg^+ zeigen, Oxoanionen eine schwache. Stabile Methylmercurio-onium-halogenide sind daher nicht zu erwarten (17). (Vergleiche aber (13)). Eine mögliche Ausnahme können die Fluoride bilden. Oxo- und Fluoroanionen (ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-) müßten dagegen stabile Komplexe bilden. Eine Bestätigung dieser Hypothese liefern Arbeiten (19, 20, 21) über Oxonium- und Sulfonium-Komplexe $\text{O}(\text{HgCH}_3)_3\text{X}$ bzw. $\text{S}(\text{HgCH}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , BF_4^-), die durch Halogenide abgebaut werden.

1.2.3. Überblick über Methylmercurio-Komplexe

Tabelle 1:

Zentral- atom	Summenformel des Kom- plex-Kations bzw. Komplex-Moleküls	bekannte Anionen	Literatur
N	$[\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)_n]^+$ $\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$	ClO_4^- , F^- , NO_3^- BF_4^- , PF_6^-	2, 22, 23, 24, 25, 26, 27 28
P	$[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ $[\text{R}_3\text{P}(\text{HgCH}_3)]^+$	BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , ClO_4^-	17, 18 13, 15, 29
As	$[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ $[\text{R}_3\text{As}(\text{HgCH}_3)]^+$	NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- NO_3^- , BF_4^- , PF_6^-	* * * 29
Sb	$[\text{Me}_3\text{Sb}(\text{HgCH}_3)]^+$	NO_3^- , BF_4^- , PF_6^-	*
O	$[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$	ClO_4^- , BF_4^- , N_3^- OH^-	12, 20, 21, 28 30, 31 19, 20, 21, 23, 31
S	$[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ $\text{MeS}(\text{HgCH}_3)$ $[\text{Me}_2\text{S}(\text{HgCH}_3)]^+$	NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ClO_4^- NO_3^-	19, 20, 30, 31 25, 32, 33 34 35
Se	$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$ $[\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3]^+$	NO_3^-	33, 36 33
Te	$\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$		33

* diese Arbeit

1.3. Quecksilber-Pniktid-Verbindungen

Über die zahlreichen Mercurio-ammonium-Verbindungen des allgemeinen Typ $[\text{NH}_{4-(m-n)}\text{R}_m\text{Hg}_{n/2}]\text{X}$ ($m = 0, 1, 2, 3$; $n = 1, 2, 3, 4$; $m + n \leq 4$) liegen genaue Kenntnisse vor (2, 25, 37, 38). Hinweise auf Komplexe mit höheren Stickstoffhomologen finden sich nur spärlich. Bei den Reaktionen von Phosphan mit Quecksilberchlorid entsteht gelbes amorphes Hg_3PCl_3 , dem aufgrund der chemischen Eigenschaften eine Raumnetzstruktur in Analogie zum Aufbau der Millonschen Base zugeschrieben wird (39). Dies bedeutet eine Formulierung als Dimercurio-phosphonium-trichloromercurat(II) $3[\text{PHg}_{4/2}]\text{HgCl}_3$. Formelanaloge instabile Verbindungen Hg_3AsCl_3 , Hg_3SbCl_3 , Hg_3SbBr_3 werden, allerdings ohne genaue Untersuchung, erwähnt (40). Instabile Übergangsverbindungen $(\text{F}_3\text{C})_2\text{PHgJ}$ bzw. $(\text{F}_3\text{C})_2\text{PHg}_2\text{J}$ wurden für die Reaktion von $(\text{F}_3\text{C})_2\text{PJ}$ mit Quecksilber oder Quecksilberjodid postuliert (41 - 45). Im System Quecksilber-Arsen wird der Abstand zwischen beiden Komponenten mit $3,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$ in der Kristallstruktur von Tetrakis(pentafluorophenyl)-bisdiphenylarsinomethan-diquecksilber(II) angegeben (46). Komplexe von Quecksilber(II)-halogeniden mit Triorganylphosphanen, -arsanen, -stibanen sind bekannt und untersucht (47 - 51). Trialkylphosphane wurden mit Methylquecksilbersalzen umgesetzt (13, 15, 29). Bei Umsetzungen von Triaryl-bismutan mit Quecksilber(II)-halogeniden findet keine Bildung von Donator-Akzeptor-Komple-

zen statt, sondern eine Übertragung einer Arylgruppe von Bi zu Hg (Transarylierung) (51, 52).



1.4. Problemstellung

Den Ausführungen in 1.3. ist zu entnehmen, daß nur wenige Verbindungen von Quecksilber mit höheren Homologen des Stickstoff bekannt sind. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß sich die Tris- bzw. Tetrakismethylmercurio-Verbindungen bislang auf die Zentralatome Stickstoff und Phosphor beschränken. Ziel dieser Arbeit war es, Methylquecksilber-Verbindungen des Arsens, Antimons, eventuell auch Wismuts in verschiedenen Substitutionsstufen zu synthetisieren.

Vom Komplexotyp RHgL^+ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Phenyl , $\text{L} = \text{PR}_3$) lagen bis vor kurzem nur Mitteilungen vor, die sich auf präparative Details beschränkten (13, 15). Die noch bestehenden Lücken mit $\text{L} = \text{AsMe}_3$, SbMe_3 , BiMe_3 sollten geschlossen werden. In einer jüngst erschienenen Arbeit (29) wurde zwar der Metallokomplex $[\text{Me}_3\text{As-HgCH}_3]\text{NO}_3$ beschrieben, die zum Teil unvollkommenen Daten legen jedoch nahe, dieses Gebiet weiter genau zu untersuchen.

Neben diesen einkernigen Metallokomplexen sollte der Versuch unternommen werden, einkernige dreischalige Methylmercurio-thio-Komplexe zu synthetisieren. Ansätze zu dieser völlig neuen Komplexchemie sind in (2) und (9) erwähnt.

2. Ergebnisse

2.1. Darstellungsmethoden

2.1.1. Methylquecksilber-Salze H_3CHgX



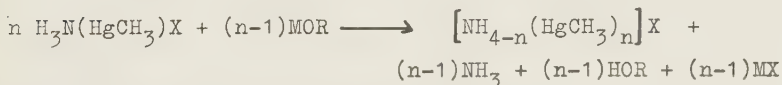
H_3CHgX gewinnt man durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen H_3CHgBr mit den entsprechenden Silbersalzen in Lösung:



Silberbromid wird abfiltriert. Die Weiterverwendung der Methylquecksilbersalze geschieht in Lösung.

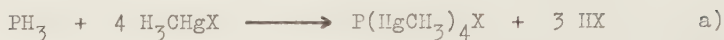
2.1.2. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Komplexe

In alkoholischem Medium stark dissoziiertes Methylquecksilber-Salz, z.B. $\text{H}_3\text{CHgClO}_4$, liefert bei Umsetzung mit NH_3 Methylmercurio-ammonium-chlorat, das durch Einwirken einer entsprechenden Menge Base stufenweise in Komplexe der Reihe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{ClO}_4$ ($n = 1 - 4$) übergeführt werden kann (23, 25).



Bei Übertragung der Reaktion auf Phosphan entstehen in einem Zuge in Isopropanol bzw. Diäthyläther Tetrakis-

methylmercurio-phosphonium-Salze (17, 18)



(X = BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-)

Bei diesen und den folgenden eigenen Untersuchungen wurde ClO_4^- wegen Explosionsgefahr (53) nicht mehr eingesetzt.

Bei Anwenden der Reaktion a) auf die Umsetzung mit AsH_3 gelingt es nicht, die zu Stickstoff und Phosphor analoge Tetrakismethylmercurio-arsonium-Verbindung zu erhalten. Auch bei Variation der Lösungsmittel fällt eine amorphe braune Substanz aus, aus deren IR-Spektren sich keinerlei Rückschlüsse auf ihre Zusammensetzung ziehen lassen.

Fängt man die durch H_3CHg^+ substituierten H^+ -Ionen des Zentralatoms durch Methylquecksilber-t-butoxid ab, läßt also die Reaktion in weniger saurem Medium als in a) ablaufen, können die gewünschten Arsonium-Komplexe erhalten werden.



Ausschlaggebend für den Erfolg ist die Einhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses $\text{H}_3\text{CHgX} : \text{H}_3\text{CHg-O-tBu}$ wie 1 : 3.

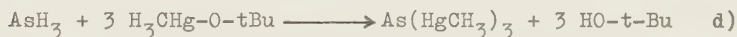
Methode b), bekannt in der Organoquecksilberchemie (54, 55, 56) wurde erstmals auch auf NII-acide Ammoniumverbindungen übertragen (25).

2.1.3. Synthese von Trismethylquecksilber-arsan

Von den neutralen Methylmercurio-Verbindungen der 5. Hauptgruppe gilt bis jetzt nur $N(HgCH_3)_3$ (28) als gesichert. Versuche zur Synthese der analogen Phosphorverbindung blieben bisher erfolglos (17). Durch Einleiten von reinem Arsan in eine gesättigte Methylquecksilberbromidlösung in Isopropanol fallen farblose Niederschläge aus, allerdings in sehr geringen Ausbeuten (7-8%).



Bei Einsetzen von Methylquecksilber-t-butoxid läßt sich die Ausbeute auf rund 15% steigern.



Die in (28) angewandte Reaktionstechnik läßt eine Verbesserung der Ausbeute erwarten.

2.1.4. Versuche zur Synthese von Trismethylquecksilberstiban bzw. Tetrakismethylmercurio-stibonium-Komplexen

Die Synthesewege a), b), c) und d) führen mit Antimonwasserstoff nicht zu den erwarteten Verbindungen. Die stark reduzierende Wirkung von SbH_3 reicht hier aus, neben dunklem Niederschlag elementares Quecksilber aus der Lösung abzuscheiden. Nach der HSAB - Theorie (4) zeigt SbH_3 einen vergleichsmäßig harten Charakter, wodurch die Kovalenz zwischen Antimon und dem weichen Quecksilber er-

schwert auftritt. Umkristallisation und Extrahieren des erhaltenen Niederschlages blieben ohne Erfolg.

Die erfolglose Umsetzung von Methylquecksilbersalzen mit Antimonwasserstoff ließ es nicht ratsam erscheinen, noch Wismutwasserstoff einzusetzen, zumal die Herstellung von BiH_3 einen erheblichen präparativen Aufwand bedingt (57).

2.1.5. Darstellung von Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salzen

Die teilweise schon bekannten Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salze wurden durch Umsetzung von Me_3Pn mit H_3CHgX dargestellt.



(Pn = P, As, Sb; X = NO_3^- , BF_4^- , PF_6^-)

Isopropanol zeigte sich neben vielen anderen Lösungsmitteln (z.B. Äther, Aceton, Methanol) am vorteilhaftesten.

Andere Autoren (13, 15, 29) führen die Umsetzung in wässrigem Medium zwischen $\text{AgNO}_3 \cdot \text{Pn}(\text{CH}_3)_3$ und Methylquecksilbersalzen durch (Pn = P, As, Sb). Diese Arbeitsweise kann dazu beitragen, daß es nicht gelang (29),

$[\text{Me}_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{NO}_3$ zu gewinnen. Statt dessen entstand durch Reduktion elementares Quecksilber. Methode e) liefert jedoch in guter Ausbeute diesen Komplex.

Der Komplex $[\text{Me}_3\text{Bi-HgCH}_3]\text{X}$ konnte nicht erhalten werden; entsprechende Versuche blieben ebenso erfolglos, wie der Versuch, $[\text{Me}_3\text{N-HgCH}_3]\text{X}$ (X = BF_4^- , PF_6^-) herzustellen.

Das Anion scheint im letzten Fall in besonders hohem Maße die Komplexstabilität zu beeinflussen. Während mit $X = \text{NO}_3^-$ stabile Spezies erhalten werden, die durch spektrometrische Messungen gesichert sind (Tabelle 1), konnten auch in früheren Untersuchungen (24, 25) Trimethyl-ammonium-Komplexe mit BF_4^- und PF_6^- als Anionen nicht erhalten werden. Me_3Bi ergibt mit H_3CHgX sofort einen weißen Niederschlag. Die Analytik, IR- und Raman-Untersuchungen brachten aber keinen Hinweis, daß der gewünschte Monomethylmercurio-trimethylbismutan-Komplex entstanden wäre. Wahrscheinlich tritt hier in Analogie zu (51) eine Austauschreaktion zwischen einer Methylgruppe am Wismut und X ein. Diese Annahme wird gestützt durch Erfahrungen mit Addukten des Typus $\text{Ph}_3\text{Bi}-\text{AgClO}_4$ (58) und Ph_3BiSO_3 (59), sowie mit Carbonylkomplexen von Nickel und Wolfram mit Ph_3Bi (60).

Als Reaktionsverlauf darf Transmethylierung angenommen werden; die bei den anfänglich herrschenden Konzentrationsverhältnissen bis zur Bildung einer rein anorganischen Wismut-Verbindung weiterschreiten kann.

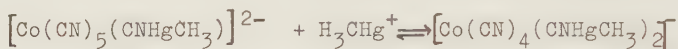
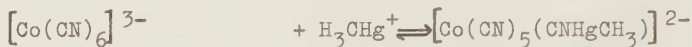


2.1.6. Versuche zur Darstellung von Methylmercurio- thio-Komplexen

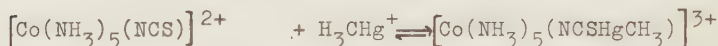
Der schon komplexe anionische Zentralkörper $[MS_4]^{3-}$ sollte mit H_3CHgX ($X = NO_3^-$, BF_4^- , PF_6^-) einen mehrschaligen Metallo-Komplex bilden können:



Erste Ansätze zu dieser neuen Komplexchemie sind in (9) gegeben, die Gleichgewichtsmessungen beinhalten:



und



Wird zu einer Lösung von Methylquecksilberbromid in Methanol eine Ammonium-tetrathiomolybdat(VI)-Lösung in Methanol gegeben, fällt sofort ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der nach IR-spektroskopischen Untersuchungen aus Bis(methylquecksilber)-tetrathiomolybdat besteht (2). Wird H_3CHgBr durch $H_3CHgClO_4$ ersetzt, unterbleibt zunächst die Fällung. Erst bei einem Verhältnis $H_3CHgClO_4 : (NH_4)_2MoS_4 = 8 : 1$ tritt schwarzbrauner Niederschlag auf. Zur Einstellung der Gleichgewichte



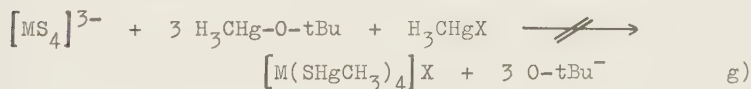
muß jedoch eine sehr hohe Konzentration an H_3CHg^+ vorliegen. Bessere Bedingungen zur Bildung solcher Komplexe

sollten die Thiokomplexe mit höherer negativer Ladung wie Tetrathio-phosphat und die analogen Arsenate und Antimonate bringen.

Die vier Einfachbindungen dieser tetraedrischen Ionen (61) werden durch ein sp^3 Hybrid am M-Atom gebildet. Bei den Tetrathio-Salzen der Übergangsmetalle (z.B. MoS_4^{2-} , WS_4^{2-}) beteiligen sich d-Orbitale stark an der Bindung. Aus Elektronen-Spektren (62) geht hervor, daß bei Tetrathio-Komplexen der Hauptgruppenelemente offenbar keine Beteiligung von d-Orbitalen erfolgt, und damit keine π -Bindungen vorliegen.

Vielleicht trägt dieser Umstand dazu bei, daß es nicht gelang, die erwünschte Spezies zu erhalten.

Umsetzungen nach Gleichung f) in Alkohol oder Wasser als Reaktionsmedium brachten keinen Hinweis auf die Existenz solcher Komplexe. Umsetzungen mit Methylquecksilber-t-Butoxid führten nicht zum erhofften Erfolg



Hier werden dieselben Ergebnisse wie in Reaktion f) erhalten.

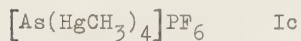
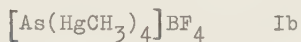
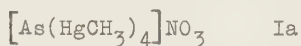
Bei Umsetzungen nach Gleichung f) und g) wird ein Gemisch von HgS und $S(HgCH_3)_2$ erhalten. Extraktion dieses Niederschlags mit Benzol liefert analysenreines Dimethylquecksilbersulfid. IR- und Raman-Spektren stimmen mit den Publikationen völlig überein (25, 32, 33).

Mit Oxo-thio-Anionen $[\text{MO}_{4-n}\text{S}_n]^{3-}$ ändert sich das Ergebnis nicht. Die Fällung von HgS unterbleibt hier, $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ fällt fast quantitativ aus.

Vielleicht können weitere Studien die Existenz derartiger Methylmercurio-thio-Komplexe in Lösung bestätigen. Mit der Bildung von mehrschaligen Metallo-Komplexen aus schon komplexen anionischen Zentralkörpern mit Acido-Komplex-Charakter wäre dann ein Übergang zwischen Acido- und Metallo-Komplexen vollzogen.

2.2. Chemische Eigenschaften

2.2.1. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Salze



Ia, b und c liegen als farblose kristalline Verbindungen vor. Ib und Ic können über längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Bei Ia sind besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Präparation und bei der Aufbewahrung nötig. Ia zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit am Licht, bei Luftzutritt wächst

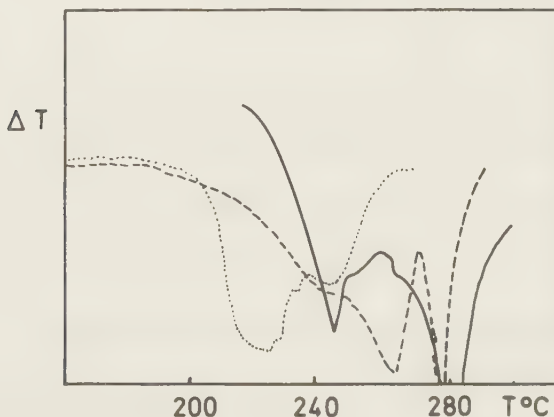


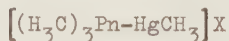
Abb. 1: Thermogramm von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (.....)
 $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (-----)
 $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (————)

die Zerfallsgeschwindigkeit. Während Tetramethylmercurio-ammonium- und -phosphonium-Kationen sich als stabil in Lösung auszeichnen, lassen sich die Arsonium-Salze nicht umkristallisieren. Zwar lösen sie sich in Aceton oder Methanol, doch tritt schnell Zerfall ein, der sich beim Erhitzen der Lösung beschleunigt. An dieser geringen Stabilität in Lösung scheiterten die Versuche, Raman- und ^1H -NMR-Lösungsspektren aufzunehmen. Ia, b und c zersetzen sich oberhalb 180°C ohne zu schmelzen. In der thermischen Stabilität ordnet sich Ic zwischen das Ammonium- und Phosphonium-Salz ein.

2.2.2. Trismethylquecksilber-arsan

$\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ erweist sich als licht- und luftempfindlich. Ähnlich wie $\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$ (28), löst es sich in unpolaren Solventien wie Benzol u.ä. Umkristallisieren unter Stickstoff-Atmosphäre oder bei Sauerstoff-Zutritt liefert eine von der Ausgangsverbindung veränderte Substanz (s. 2.3.5.).

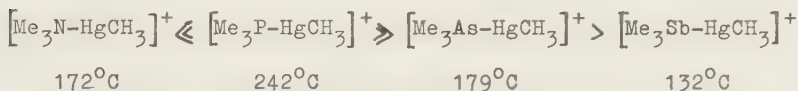
2.2.3. Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salze



($\text{X} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , PF_6^- ; $\text{Pn} = \text{P (V)}$, As (VI) , Sb (VII))

Die schon bekannten V und VI, wie auch das neue VII, erweisen sich gegenüber Licht- und Luft-Einfluß als stabil. Die Löslichkeit in Methanol oder Aceton nimmt von V nach VII ab, ebenso die thermische Stabilität.

Der Einfluß des Anions auf die Komplexstabilität wird auch hier deutlich. Die Komplexkationen V, VI und VII mit PF_6^- erweisen sich als am stabilsten, wobei sich aufgrund der beobachteten Zersetzungstemperatur folgende Stabilitätsreihe aufstellen läßt:



Die Zersetzungstemperaturen gelten für die Hexafluorophosphate (Ausnahme $[\text{Me}_3\text{N-HgCH}_3]\text{ClO}_4$).

2.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

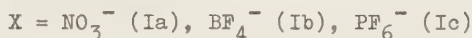
Bandenaufspaltung und zusätzliche Banden, bedingt durch Kristallfeldeinwirkung, nach den Auswahlregeln eigentlich verboten, kennzeichnen die untersuchten Spezies. Wie schon unter 2.2.1. erwähnt, konnten von Tetrakismethylmercurio-arsonium-Salzen und Trismethylquecksilber-arsan keine Raman- und ^1H -NMR-Lösungsspektren erhalten werden. Raman-Festkörperspektren von $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ konnten nur mit sehr geringer Laser-Energie aufgenommen werden. Bei einer größeren Leistung als 20 mW zersetzen sich die Proben.

2.3.1. Schwingungsspektren der Anionen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Anionen NO_3^- , BF_4^- und PF_6^- zeigen einen verhältnismäßig harten Charakter und sind mit dem weichen Methylquecksilber-Kation (9) nicht zu einer Koordination befähigt. Wegen ihrer geringen Polarisierbarkeit eignen sich diese Anionen besonders für ramanspektroskopische Untersuchungen, da sie selbst im Raman-Spektrum nur schwach erscheinen. Im Raman-Spektrum sind praktisch nur die Schwingungen der Onium-Kationen sichtbar. Im infraroten Bereich werden neben allen IR-aktiven zusätzliche, eigentlich nur Raman-aktive Schwingungen beobachtet (ν_5 (t_{2g}) PF_6^- , ν_1 (a_{1g}) PF_6^- , ν_1 (a_1) BF_4^-). Diese Erscheinung wird auf Symmetrierniedrigung (63, 64) im Kristall zurückgeführt. Diese

Symmetrie-Erniedrigung kann Aufspaltung (z.B. ν_3 und ν_4 (t_{1u}) PF_6^- , ν_3 und ν_4 (e') NO_3^-) oder Aktivierung von ursprünglich inaktiven Schwingungen zur Folge haben. Durch Literaturangaben war eine genaue Zuordnung der Anionen möglich: NO_3^- (65 - 69), BF_4^- (70 - 73), PF_6^- (74 - 78).

2.3.2. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Salze



Gesamtzahl der Atome: $N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_3 + m_o$

Hier bedeuten:

m = Zahl der Atome, die unter keiner Symmetrieoperation invariant sind.

m_o = Zahl der Atome, die unter allen Symmetrieoperationen invariant sind.

m_2 = Zahl der Atome, die unter C_2 -Operationen invariant sind.

m_3 = Zahl der Atome, die unter C_3 -Operationen invariant sind.

m_d = Zahl der Atome, die unter σ_d -Operationen invariant sind.

Unter Annahme der Punktsymmetrie T_d klassifizieren sich die Normalschwingungen des Komplexes $\text{As}(\text{HgCH}_3)_4^+$ nach den irreduziblen Darstellungen (79, 80):

$$a_1: 3m + 2m_d + m_2 + m_3$$

$$a_2: 3m + m_d$$

$$e: 6m + 3m_d + m_2 + m_3$$

$$t_1: 9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1$$

$$t_2: 9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_o - 1$$

$$\begin{aligned}\text{AsHg}_4: \quad m &= 0 \\ m_2 &= 0 \\ m_d &= 0 \\ m_3 &= 1 \text{ (C)} \\ m_o &= 1 \text{ (As)}\end{aligned}$$

$$\Gamma = a_1 + e + 2t_2$$

Nach den Auswahlregeln (81): a_1 , e Raman-Aktivität,
 t_2 IR- und Raman-Aktivität

$$\begin{aligned}\text{As(HgC)}_4: \quad m &= 0 \\ m_2 &= 0 \\ m_d &= 0 \\ m_3 &= 2 \text{ (Hg-C)} \\ m_o &= 1 \text{ (As)}\end{aligned}$$

$$\Gamma = 2a_1 + 2e + t_1 + 4t_2$$

$$\nu(\text{HgC}): a_1, t_2$$

$$\begin{aligned}\text{As(HgCH}_3)_4: \quad m &= 0 \\ m_2 &= 0 \\ m_d &= 1 \text{ (H)} \\ m_3 &= 2 \text{ (Hg-C)} \\ m_o &= 1 \text{ (As)}\end{aligned}$$

$$\Gamma = 4a_1 + a_2 + 5e + 5t_1 + 9t_2$$

$$\text{CH}_3: 2a_1 (\nu_s, \delta_s) \quad 3e (\nu_{as}, \delta_{as}, \gamma) \quad 5t_2 (\nu_s, \delta_s, \nu_{as}, \delta_{as}, \gamma)$$

Bei den Komplex-Verbindungen Ia, Ib und Ic machen sich,
 wie schon bei der Anionen-Diskussion erwähnt, Lagesymmetrie-
 Effekte stark bemerkbar. Den Auswahlregeln nach können

z.B. die Methyl-Gruppen symmetrische Deformationsschwingungen der Rassen a_1 und t_2 ausführen. In IR- und insbesondere in Raman-Spektren wird teilweise eine Vierfach-Aufspaltung im Bereich dieser Deformationsschwingungen beobachtet, das bedeutet, daß unter den vorliegenden Symmetrieverhältnissen die dreifache Entartung der t_2 -Rasse aufgehoben wird. $\int_s \text{CH}_3$ wird im IR-Spektrum bei (Ia) (1136, 1147, 1151 cm^{-1}), bei (Ib) (1140, 1152, 1156 cm^{-1}) und (Ic) (1146, 1154, 1160 cm^{-1}) dreifach aufgespalten sichtbar, im Raman-Spektrum kommt die Vierfach-Aufspaltung deutlich heraus: (Ib) (1147, 1153, 1160, 1163 cm^{-1}), (Ic) (1154, 1158, 1164, 1169 cm^{-1}). Im homologen Ammonium- bzw. Phosphonium-Salz findet die Bande mit dem kleinsten $\Delta \nu (\text{cm}^{-1})$ -Wert Zuordnung zur a_1 Rasse. Im Arsonium-Salz wäre dies die Schwingung bei 1147 bzw. 1154 cm^{-1} . Eine sichere Zuordnung ist nur mit Hilfe von Einkristall-Messungen möglich. Lage und Wellenzahldifferenz machen keine exakte Aussage möglich, weshalb eine Differenzierung in a_1 und t_2 Rasse im Falle des Arsonium-Salzes unterblieb.

Die Überlegungen an Methyl-Gruppen-Schwingungen gelten analog auch für die Hg-C-Valenzschwingung, von denen wiederum a_1 und t_2 getrennt auftreten, wobei eine entsprechende Aufhebung der Entartung nicht beobachtbar ist. Die schwache Andeutung einer Schulter in (Ib) bei 508 cm^{-1} und (Ic) bei 509 cm^{-1} beruht wahrscheinlich auf dem Auftreten von $\nu_4 (t_2) \text{BF}_4^-$ bzw. $\nu_4 (t_{1u}) \text{PF}_6^-$ (IR-Spektrum).

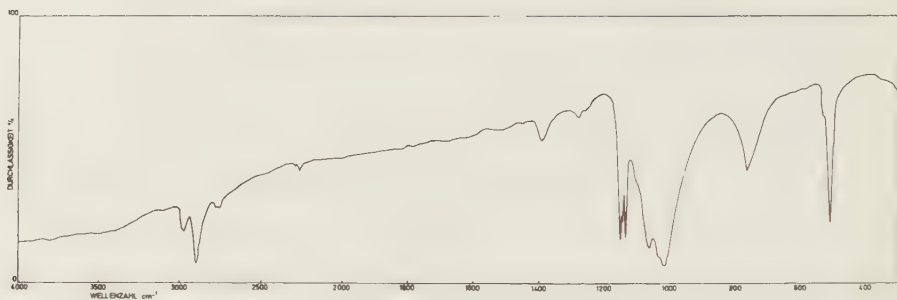


Abb. 2: Infrarot-Spektrum von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ in KBr



Abb. 3: Infrarot-Spektren von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{NO}_3$ a)
 $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$ b)
 $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ c)
in KBr

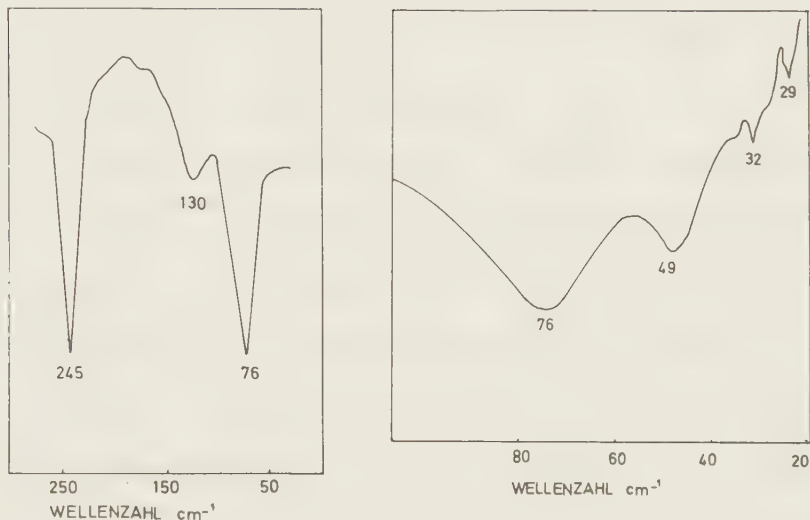


Abb. 4 und Abb. 5: FIR-Spektren von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$
(Polyäthylen-Pressling)

Im Raman-Effekt treten bei (Ia) und (Ic) ($524, 529 \text{ cm}^{-1}$) Aufspaltungen auf. Diesen Informationen nach fallen in (Ib) und (Ic) die IR-aktiven totalsymmetrischen und anti-symmetrischen Valenzschwingungen zusammen. Andere Verhältnisse treten in (Ia) auf. Während im IR die Schulter (508 cm^{-1}) genauer zum Ausdruck kommt, wird im Raman-Spektrum eine deutliche Aufspaltung erkennbar ($518,5$ und 531 cm^{-1}). Im Ammonium-Salz zeigen sich die Banden mit dem größten $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ -Wert sehr intensiv (a_1), mit dem kleineren $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ -Wert (t_2) schwächer und breit. Im Arsonium-Nitrat tritt die entgegengesetzte Erscheinung auf:

Die Bande mit dem kleineren $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ -Wert zeichnet sich scharf ab (518 cm^{-1}), die mit dem größeren $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ -Wert zeigt geringe Intensität (531 cm^{-1}). Den Auswahlregeln nach sind für das AsHg_4 -Gerüst vier Schwingungen zu erwarten, wobei die Rassen a_1 und e Raman-, die t_2 -Rassen IR- und Raman-aktiv sind. Während $\nu_3 (t_2)$ im Ammonium-Salz wegen geringer Intensität im Raman-Spektrum nicht beobachtet wird, im Phosphonium-Salz nur schwach zum Ausdruck kommt, tritt sie beim Arsonium-Salz im IR- wie im Raman-Effekt mit gleich starker Intensität auf. Ihre Aufspaltung im IR-Bereich (Ia) ($232, 244, 258 \text{ cm}^{-1}$) und (Ic) ($236, 250 \text{ cm}^{-1}$) wegen der Aufhebung der ursprünglichen Dreifach-Entartung kann als Kriterium für die richtige Zuordnung dienen. Die Valenzschwingungen $\nu_1 (a_1)$ des AsHg_4 -Gerüsts treten im Raman-Spektrum in (Ia), (Ib) und (Ic) als sehr intensive Banden bei $109,5, 110,5$ und 109 cm^{-1} auf. Vollständige Polarisierung von ν_1 zeigen Lösungsmittelspektren des Ammonium- und Phosphonium-Salzes, die nur möglich ist für die totalsymmetrische Valenzschwingung der Punktgruppe T_d und O_h (letzte scheidet hier aus). Diese Erscheinung rechtfertigt, in den untersuchten Komplexkationen tetraedrische Anordnung anzunehmen. ν_4 ist im IR-Bereich als Schulter bei 50 cm^{-1} (Ia) bzw. 49 cm^{-1} (Ib) zu sehen. Im Raman-Spektrum zeigt ν_4 die stärkste Intensität aller gemessenen Banden. Die Lage von ν_2 ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Mit Ausnahme der Hydride liegt $\nu_2 (e)$ der Punktgruppe T_d immer bei tieferer Frequenz als $\nu_4 (t_2)$ (85). Je größer

die Masse der Liganden wird, desto näher rücken ν_4 und ν_2 in ihrer Lage zusammen. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei den Tetrakismethylmercurio-pniktonium-Verbindungen, bei denen sich eine systematische Annäherung von ν_4 und ν_2 beobachten läßt. Im Ammonium-Salz tritt ν_4 bei 66 cm^{-1} , ν_2 bei 54 cm^{-1} auf, im Phosphonium-Salz liegen die Schwingungen schon nahe zusammen (ν_4 51 cm^{-1} , ν_2 48 cm^{-1}). Beim Arsonium-Salz fallen ν_2 und ν_4 offenbar zusammen (Ia) $51,5 \text{ cm}^{-1}$, (Ib) 52 cm^{-1} , (Ic) 50 cm^{-1}) und sind damit zufällig entartet. Ähnliche Verhältnisse werden teilweise bei Tetrathio- und Tetraseleno-metallaten beobachtet (102, 103).

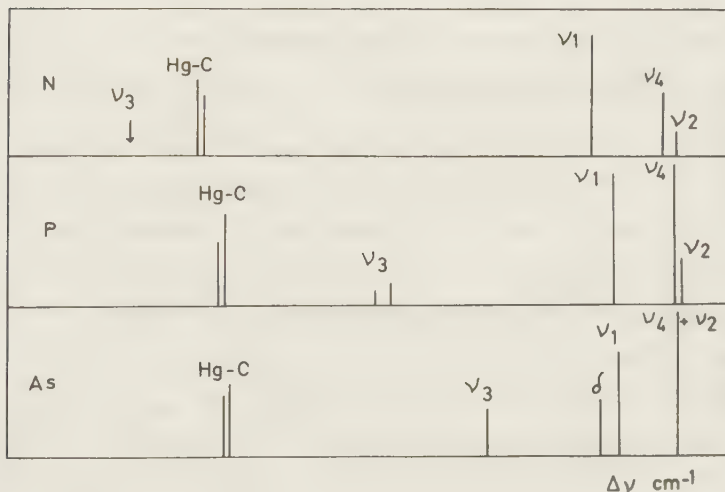


Abb. 6: Charakteristische Raman-Linien für $[\text{Pn}(\text{HgCH}_3)_4]^+\text{PF}_6^-$
(Strichdiagramm)

Auf die drei möglichen As-Hg-C Deformationsschwingungen der Rasse e , t_1 und t_2 sind sowohl im IR (Ib) bei 130 cm^{-1} wie im Raman-Spektrum (Ia, Ib, Ic) bei 132 , 130 bzw. 133 cm^{-1} Hinweise zu bekommen. Der geringe Frequenzunterschied von $\nu_{\text{As-Hg-C}}(t_2)$ und $\nu_4(t_2)$ läßt auf eine Kopplung zwischen beiden Schwingungen schließen.

2.3.3. Kraftkonstantenberechnungen (82)

Für ein XY_4 Molekül ergeben sich im allgemeinen Valenzkraftfeld folgende Frequenzgleichungen (83, 84):

$$\lambda_1 = (f + 3f') \mu_y$$

$$\lambda_2 = (d - 2d' + d'') 3\mu_y$$

$$\lambda_3 + \lambda_4 = (f - f') \left(\frac{4}{3} \mu_x + \mu_y \right) + 2(d - d'') \left(\frac{8}{3} \mu_x + \mu_y \right) - \frac{16}{3} \sqrt{2} (g' - g'') \mu_x$$

$$\lambda_3 \cdot \lambda_4 = [(f - f')(d - d'') - 2(g' - g'')^2] 2\mu_y (4\mu_x + \mu_y).$$

Insgesamt wären 7 Potentialkonstanten zu bestimmen. Da jedoch nur 4 Frequenzen beobachtet werden, können 4 Potentialkonstanten bzw. 4 Kombinationen verschiedener Potentialkonstanten berechnet werden. Im vorliegenden Fall wurden die Valenzkraftkonstante f , die Wechselwirkungskonstante f' und die Kombination von Deformationskonstante $d - 2d' + d''$ bestimmt. Bei Annahme von $d' = d''$ ist damit auch $d - d''$ festgelegt. Schließlich ist die Berechnung der Valenz-Deformation-Wechselwirkungskonstante $g' - g''$ möglich.

Insgesamt ergeben sich nach Lösung dieses Gleichungssystems mit den in der Tabelle 2a angegebenen Schwingungsfrequenzen der Tetrakismethylmercurio-pniktonium-Salze folgende Kraftkonstanten.

Tab. 2a: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und Kraftkonstanten (Ncm^{-1}) für $[\text{Pn}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ (* Annahme)

Pn	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	f	f'	d-2d'+d''	g'-g''
N	142	51	595	61	1,76	0,20	0,10	-0,03
P	119,5	48	372	54	1,31	0,12	0,09	-0,04
As	110,5	48*	245	52	1,19	0,08	0,09	-0,04

Es ist zu bemerken, daß die relative Differenz der f-Werte zwischen Tetrakismethylmercurio-ammonium- und -phosphonium-Komplexen erheblich geringer ausfällt, als die Differenz zwischen den analogen Protonen-Komplexen (85). Die relative Differenz zwischen den Phosphonium- und Arsonium-Komplexen liegt in beiden Fällen etwa gleich.

Tab. 2b: Kraftkonstanten f_{PnH} und f_{PnHg} (Ncm^{-1})

	f_{PnH}	f_{PnHg}
N	6,00	1,76
P	3,19	1,31
As	2,83	1,19

Diese Beobachtung kann mit der Stellung von Proton und Quecksilber bzw. Methylquecksilber einerseits und Stick-

stoff, Phosphor und Arsen andererseits im Pearson- oder Klopman-System (siehe 1.2.2.) in Zusammenhang gebracht werden. Danach sollten allerdings die relativen Differenzen der Valenzkraftkonstanten im N-Hg-, P-Hg- und As-Hg-System geringer ausfallen.

Die systematische Abnahme der Valenzkraftkonstanten wie im System Methylquecksilber-Pniktid wird auch bei den Methylquecksilber-Halogeniden (82, 86, 87, 31) und Methylquecksilber-Chalkogeniden (82) beobachtet. Die Werte für Bismethylquecksilber-Chalkogenide liegen immer etwas höher als für die Trismethylmercurio-Chalkonium-Verbindungen.

Tab. 2c: Kraftkonstanten der Methylquecksilber-Halogenide

H_3CHgF	=	1,77 oder 2,43 N cm^{-1}
H_3CHgCl	=	2,01 N cm^{-1}
H_3CHgBr	=	1,80 N cm^{-1}
H_3CHgJ	=	1,55 N cm^{-1}

Tab. 2d: Kraftkonstanten der Methylquecksilber-Chalkogenide (82)

$(\text{H}_3\text{CHg})_2\text{O}$	=	2,99 - 3,03 N cm^{-1}
$(\text{H}_3\text{CHg})_2\text{S}$	=	1,74 - 1,77 N cm^{-1}
$(\text{H}_3\text{CHg})_2\text{Se}$	=	1,58 - 1,60 N cm^{-1}

Tab. 2e: Kraftkonstanten der Trismethylmercurio-Chalkonium-Verbindungen (82)

$(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{O}^+$	=	2,24 - 2,30 N cm^{-1}
$(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{S}^+$	=	1,63 - 1,68 N cm^{-1}
$(\text{H}_3\text{CHg})_3\text{Se}^+$	=	1,44 - 1,48 N cm^{-1}

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{NO}_3$

Raman	IR	Zuordnung
fest	fest	
17 m		Gitterschwingung
30,5 m		
51,5 sst	50 m	$\nu_4 \text{AsHg}_4 (t_2) + \nu_2 (e)$
60 m	60-80 sst	Libr. NO_3^-
109 sst		$\nu_1 \text{AsHg}_4 (a_1)$
132 m, br		$\delta \text{As-Hg-C} (e, t_2)$
231 m	232 st	
246 m	244 st	$\nu_3 \text{AsHg}_4 (t_2)$
261 m	258 st	
518 sst	518 sst	$\nu \text{HgC} (t_2)$
	508 sh	
531 st		$\nu \text{HgC} (a_1)$
	754 st	$\delta \text{CH}_3 (e, t_2)$
	814 s	$\nu_2 \text{NO}_3^- (a_2'')$
1040 s		$\nu_1 \text{NO}_3^- (a_1')$
	1136 st	
	1147 sh	$\delta_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
1152 m	1151 st	
	1310 sst	$\nu_3 \text{NO}_3^- (e)$
	1346 sst	
	1386 m	$\delta_d \text{CH}_3 (e, t_2)$
	2770 ss	$2\delta_d \text{CH}_3$
	2903 m	$\nu_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
	2987 m	$\nu_d \text{CH}_3 (e, t_2)$

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{BF}_4$

Raman	IR	Zuordnung
fest	fest	
18 st		Gitterschwingung
	29 m	Gitterschwingung
	32 m	Gitterschwingung
52 sst	49 m	$\nu_4 \text{AsHg}_4 (t_2) + \nu_2 (e)$
	76 m	Gitterschwingung
110 sst		$\nu_1 \text{AsHg}_4 (a_1)$
130 m	130 m	$\delta \text{As-Hg-C} (e, t_2)$
243 m	245 st	$\nu_3 \text{AsHg}_4 (t_2)$
530 sst	508 sh	$\nu \text{Hg-C} (a_1, t_2)$
	518 sst	$\nu_4 \text{BF}_4^- (t_2)$
	524 sh	$\nu_1 \text{BF}_4^-$
764 ss	768 st	$\nu \text{CH}_3 (e, t_2)$
	1022 sst	
	1039 m	$\nu_3 \text{BF}_4^- (t_2)$
	1067 sst	
1147 m		
1153 m	1140 sst	
1160 m	1152 sh	$\delta_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
1163 m	1156 sst	
	1391 m	$\delta_d \text{CH}_3 (e, t_2)$
	2773 s	$2\delta_d \text{CH}_3$
	2893 st	$\nu_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
	2976 m	$\nu_d \text{CH}_3 (e, t_2)$

Tabelle 5: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Raman	IR	Zuordnung
fest	fest	
17 st		Gitterschwingung
32 m		Gitterschwingung
50 sst		$\nu_4 \text{AsHg}_4 (t_2) + \nu_2 (e)$
109 sst		$\nu_1 \text{AsHg}_4 (a_1)$
133 m		$\delta \text{As-Hg-C} (e, t_2)$
241 m	236 sst	$\nu_3 \text{AsHg}_4 (t_2)$
243 m	250 s	
	460 sh	$\nu_5 (t_{2g}) \text{PF}_6^-$
524 sst	509 sh	$\nu \text{Hg-C} (a_1, t_2) + \nu_4 \text{PF}_6^- ?$
529 sst	516 sst	
	551 sst	$\nu_4 (t_{1u}) \text{PF}_6^-$
748 s	737 m	$\nu_1 (a_{1g}) \text{PF}_6^-$
	761 m	$\delta \text{CH}_3 (e, t_2)$
	830 sst, br	$\nu_3 (t_{1u}) \text{PF}_6^-$
	870 sst, br	
1154 st		$\delta_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
1158 st	1146 sst	
1164 st	1154 sst	
1169 st	1160 sst	
	1380 s	$\delta_d \text{CH}_3 (e, t_2)$
	2761 ss	$2\delta_d \text{CH}_3$
	2892 s	$\nu_s \text{CH}_3 (a_1, t_2)$
	2902 m	
	2973 s	$\nu_d \text{CH}_3 (e, t_2)$

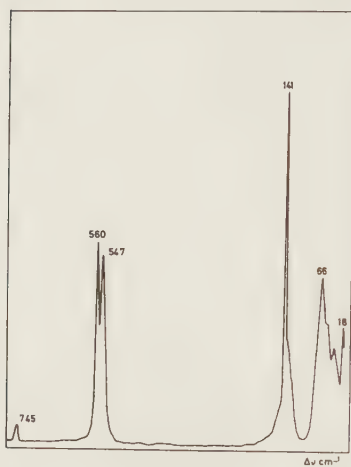


Abb. 7:



Abb. 8:

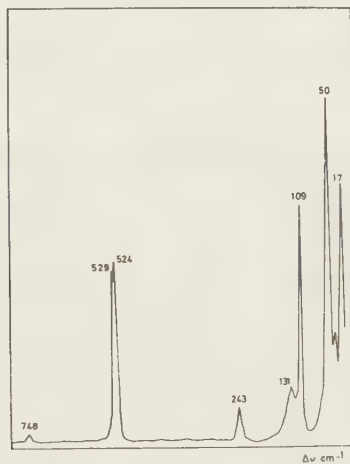


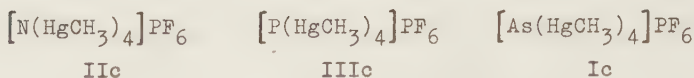
Abb. 9:

Abb. 7: Raman-Spektrum von $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Abb. 8: Raman-Spektrum von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Abb. 9: Raman-Spektrum von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

2.3.4. Vergleich der Tetrakismethylmercurio-pniktonium-Salze



Ein Vergleich der Methylquecksilber-Halogenide (30, 31, 87, 88) zeigt, daß ν_s , δ_s , γ der H_3C -Gruppe und ν_{Hg-C} mit zunehmender Elektronegativität des Halogens eine hypsochrome Verschiebung erfahren. Mit geringer werdender Elektronegativität des Halogens geht eine Abnahme der Positivierung an Quecksilber und Kohlenstoff einher. Die im Vergleich zwischen (IIc) und (IIIc) beachtete langwellige Verschiebung dieser oben genannten Schwingungen um ca. 20 cm^{-1} deutet darauf hin, daß auch bei hoher Metallsubstitution die Abstufung der Elektronegativitäten ($N > P \sim As$) beibehalten wird. Der minimale Frequenzunterschied zwischen (IIIc) und (Ic) zeigt, daß der geringe Elektronegativitätsunterschied zwischen Arsen und Phosphor erhalten bleibt. Im N-Hg- und P-Hg-Bindungssystem sollte die höhere Valenzkraftkonstante im Phosphonium-Komplex liegen, während der Arsonium-Komplex sich nur geringfügig von dem des Phosphors darin unterscheiden sollte. Kraftkonstanten-Berechnungen für $PnHg_4$ (82) rechtfertigen diese Folgerung nicht.

(Ic), (IIc) und (IIIc) erweisen sich alle als isotyp (Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ (27)). Ob diese Raumgruppe auch für $[As(HgCH_3)_4]NO_3$ zutrifft, steht noch aus.

Tabelle 6: Vergleich von Schwingungsfrequenzen der
Tetrakismethylmercurio-pniktonium-Komplexe
 $[\text{Pn}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Schwingung	Pniktid		
	N	P	As
$\nu_s \text{CH}_3$	1192	1170	1160
	1187	1168	1154
	1183	1160	1146
νCH_3	785	765	761
$\nu \text{Hg-C}$	540	523 528	516 509
$\nu_3 \text{PnHg}_4$	606	360	236
	584		
$\nu_1 \text{PnHg}_4$	141	119	109
$\nu_4 \text{PnHg}_4$	66	54	50 ($\nu_4 + \nu_2$)
$\nu_2 \text{PnHg}_4$	51	48	

* Raman-Werte

Im Hg-C-Schwingungsbereich kommt der Unterschied zwischen den Rassen a_1 und t_2 in (IIc) und (IIIc) noch deutlich zum Ausdruck. In (Ic) findet man eine Aufspaltung, ohne jedoch eine Entscheidung über die Zuordnung der Rassen fällen zu können.

Bei der ν_{CH_3} -Frequenz können in (IIc) und (IIIc) die Rassen a_1 und t_2 zugeordnet werden. In (Ic) stehen zwei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Die Vierfach-Aufspaltung entsteht durch Site-Symmetrie-Effekt. Unter der Annahme, daß auch $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]^+ \text{PF}_6^-$ in der Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ kristallisiert, liegen Kation und Anion auf einer allgemeinen Lage, und alle Entartungen werden aufgehoben. Man erhält dann aus den zwei Frequenzen unter der Punktgruppe T_d (a_1 und t_2) vier Frequenzen unter C_1 .
2. Die Vierfach-Aufspaltung beruht auf Faktorgruppen-Effekt. Wenn die obigen Voraussetzungen erfüllt sind, können alle Kationen in Phase oder je paarweise in Gegenphase schwingen. Das führt dazu, daß ν_s (a_1 , t_2) des Kations zu je zwei geraden Schwingungsrassen der Elementarzelle kombinieren.

2.3.5. Trismethylquecksilber-arsan

Der analogen Verbindung $N(HgCH_3)_3$ wird im Festkörper C_1 -, in Lösung C_{3v} -Symmetrie zugeordnet. Die isosteren Verbindungen $S(HgCH_3)_3^+$ und $Se(HgCH_3)_3^+$ besitzen C_{3v} -Symmetrie (30, 31, 33), bei $O(HgCH_3)_3^+$ wurde D_{3h} -Symmetrie gefunden (30, 31, 28). Das schlechte Streuvermögen von festem $As(HgCH_3)_3$ erschwerte die Messung der Raman-Spektren. Von der gelösten Substanz konnten keine Spektren erhalten werden, wodurch die Schwingungsspektren-Diskussion erschwert wird. Als Vergleichsmaterial dienten neue Untersuchungen am isosteren $Se(HgCH_3)_3^+$ (33). Mit dem zur Verfügung stehenden Material wird C_{3v} -Symmetrie angenommen. Ob diese Vermutung den wirklichen Verhältnissen nahe kommt, müssen weitere Untersuchungen noch bestätigen.

Ausgehend von dieser Punktgruppe klassifizieren sich die Normalschwingungen:

Gesamtzahl der Atome: $N = 6m + 3m_v + m_o$

Bedeutung der Symbole siehe 2.3.2.

$$a_1 = 3m + 2m_v + m_o - 1$$

$$a_2 = 3m + m_v - 1$$

$$e = 6m + 3m_v + m_o - 2$$

Auswahlregeln: a_1, e IR- und Raman-aktiv

a_2 inaktiv

$$AsHg_3: \quad \Gamma = 2a_1 + 2e$$

$$\vee AsHg_3(a_1, e), \quad \oslash AsHg_3(a_1, e)$$

$$As(HgC)_3: \quad \Gamma = 4a_1 + a_2 + 5e$$

$$\vee Hg-C(a_1, e) \quad \oslash As-Hg-C(a_1, a_2, 2e)$$

$$\text{As}(\text{HgCH}_3)_3: \Gamma = 9a_1 + 5a_2 + 14e$$

$$\nu_s \text{CH}_3 (a_1, e), \nu_d \text{CH}_3 (a_1, a_2, 2e)$$

$$\delta_s \text{CH}_3 (a_1, e), \delta_d \text{CH}_3 (a_1, a_2, 2e)$$

$$\zeta \text{CH}_3 (a_1, a_2, 2e), \tau \text{Hg-CH}_3 (a_2, e)$$

Zuordnungsprobleme treten bei den CH_3 -Schwingungen nicht auf. ζCH_3 ist um rund 20 cm^{-1} bathochrom gegenüber dem Arsonium-Salz verschoben, δ_s zeigt sich im Raman- und IR-Spektrum ($1158, 1155$ bzw. 1147 und 1142 cm^{-1}) aufgespalten. Eine Entscheidung, ob bei 519 cm^{-1} (Raman) bzw. 504 und 501 cm^{-1} (IR) eine Hg-C -Schwingung der Rasse a oder e vorliegt, können nur Polarisationsmessungen bringen. Die Möglichkeit, daß beide Rassen zusammenfallen, läßt die Schulter bei 507 cm^{-1} im IR-Spektrum offen.

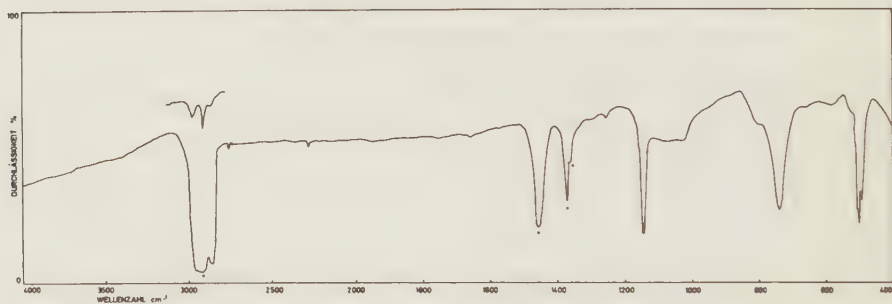


Abb. 10: Infrarot-Spektrum von $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$, in Nujol-

(x = Nujol-Banden) bzw. Tripfen-Dispersion (Ausschnitt)

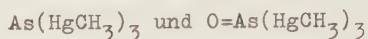
Von den grundsätzlich möglichen vier Schwingungen des AsHg_3 -Gerüsts, die IR- und Raman-aktiv sind, treten im infraroten Bereich drei Banden auf ($258, 229, 213 \text{ cm}^{-1}$). In Analogie

zum isosteren Selenonium-Salz können die Banden bei 258 und 229 cm^{-1} der $\nu_d \text{ AsHg}_3$ (e) und die Bande bei 213 cm^{-1} der $\nu_s \text{ AsHg}_3$ (a_1) zugeordnet werden. $\nu_d \text{ AsHg}_3$ (e) ist als Folge einer Aufhebung der Entartung durch Kristalleffekte aufgespalten ($258, 229\text{ cm}^{-1}$). Die im Raman-Spektrum auftretenden Schwingungen bei 150 cm^{-1} und 112 cm^{-1} werden den Deformationsschwingungen As-Hg-C zugeordnet.

Die Deformationsschwingung des AsHg_3 -Gerüsts deutet sich bei 60 cm^{-1} (Raman) an, wobei wieder das Selenonium-Salz als Vergleich dient (SeHg_3 (a_1 , e) $64, 60, 55\text{ cm}^{-1}$).

Beim Umkristallisieren von $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ aus Benzol fällt eine weiße Substanz an, deren Zusammensetzung als $\text{O}=\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ vermutet wird. ν_s verschiebt sich hypsochrom auf 1154 und 1164 cm^{-1} , $\nu_{\text{Hg-C}}$ auf 517 cm^{-1} mit einer Schulter bei 505 cm^{-1} . Zusätzlich erscheint bei 650 cm^{-1} eine intensive Bande, die als As=O Schwingung gedeutet werden kann. Zwar tritt im Trimethylarsinoxid die As=O Schwingung bei $875 - 890\text{ cm}^{-1}$ auf (90, 91, 92), jedoch weiß man von der P=O Schwingung, daß sie sich je nach der Elektronegativität von Substituenten verschiebt. Derselbe Effekt, eine bathochrome Verschiebung bis zu 130 cm^{-1} , tritt bei der Arsen-Sauerstoff-Schwingung auf, werden in $\text{Me}_3\text{As}=\text{O}$ für Me verschiedene Substituenten angelagert. Bei einer solch hohen Metallsubstitution, wie sie in $\text{O}=\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ vorliegt, werden jedoch so viele Elektronen in das System "hineingepumpt", daß eine Verschiebung der As=O Bande auf 650 cm^{-1} durchaus möglich erscheint.

Tabelle 7: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



	IR	IR	Raman	Zuordnung
$\text{O}=\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$	fest	fest $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$	fest	
			60 sh	$\nu_{\text{AsHg}_3} (a_1, e)$
			112 s	$\nu_{\text{C-Hg-As}} (e)$
			150 st	$\nu_{\text{C-Hg-As}} (a_1)$
		213 m	210 m	$\nu_{\text{sAsHg}_3} (a_1)$
		229 m		
		258 m	240 m	$\nu_{\text{dAsHg}_3} (e)$
		501 sst		
505 sh		504 sst		$\nu_{\text{Hg-C}} (a_1, e)$
517 st		507 sh	519 st	
650 sst				$\nu_{\text{As=O}}$
744 m		741 st		$\nu_{\text{CH}_3} (a_1, e)$
1154 sst	1141 st		1155 m	$\nu_{\text{sCH}_3} (a_1, e)$
1164 sst	1147 st		1158 m	
2881 m	2844 m			$\nu_{\text{sCH}_3} (a_1, e)$
2906 st	2904 st			$\nu_{\text{dCH}_3} (a_1, e)$
2984 m	2971 m			

Abschließend sei bemerkt, daß die hier getroffenen Zuordnungen als Vorschlag zu werten sind, die Grundlagen für weitere Untersuchungen schaffen sollen, wobei Schwierigkeiten der Präparation und der Probenvorbereitung für die Messung der Spektren zu meistern sind.

2.3.6. Monomethylmercurio-trimethylpniktonium-Salze

In früheren Arbeiten (24, 25) wurde ausführlich über Methylmercurio-N-methylammonium-Chlorat berichtet. Jüngst erschien eine Arbeit über $[\text{Me}_3\text{P-HgCH}_3]\text{NO}_3$ und $[\text{Me}_3\text{As-HgCH}_3]\text{NO}_3$ (29). Diese Spezies, die ebenfalls hergestellt wurden, und $[\text{Me}_3\text{Sb-HgCH}_3]^+$ dienten jetzt als Vergleichsmaterial. Bei der Untersuchung des neuen $[\text{Me}_3\text{Sb-HgMe}]^+$ konnte durch das Einsetzen verschiedener Anionen die Zuordnung der Schwingungsspektren weitgehend gesichert werden.

Zur Diskussion standen folgende Substanzen zur Verfügung:

$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N-HgCH}_3]\text{ClO}_4$	IV	(93)		
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P-HgCH}_3]\text{NO}_3$	Va		$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]\text{NO}_3$	VIa
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P-HgCH}_3]\text{BF}_4$	Vb		$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]\text{BF}_4$	VIb
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P-HgCH}_3]\text{PF}_6$	Vc		$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]\text{PF}_6$	VIc
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{NO}_3$	VIIa			
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{BF}_4$	VIIb			
$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{PF}_6$	VIIc			

Die Pn-C-Schwingungen ließen sich aus Vergleich mit den freien Liganden $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Pn}$ ermitteln (94 - 98). Die Valenzschwingungen lagen in den Komplexen alle etwas höher, die Deformationsschwingungen wenig tiefer als in den freien Liganden. Komplexe von Gold(I), Palladium(II) und Platin(II) mit Trialkylphosphan, -arsan und -stiban dienten ebenfalls zum $\text{Pn}(\text{CH}_3)_3$ -Schwingungsvergleich (99, 100 und dort zitierte Literatur).

Als Grundlage für die Spektrendiskussion wurde C_{3v} -Symmetrie angenommen, wobei sich die Normalschwingungen wie folgt klassifizieren:

$$\begin{aligned}\text{Gesamtzahl der Atome: } N &= 6m + 3m_v + m_o \\ a_1 &= 3m + 2m_v + m_o - 1 \\ a_2 &= 3m + m_v - 1 \\ e &= 6m + 3m_v + m_o - 2\end{aligned}$$

Auswahlregel: a_1, e IR- und RA-aktiv
 a_2 inaktiv

$$\begin{aligned}C_3Pn-HgC & \quad \Gamma = 4a_1 + 4e \\ (H_3C)_3Pn-HgC & \quad \Gamma = 11a_1 + 5a_2 + 16e\end{aligned}$$

Die bei allen Methylmercurio-N-methylammonium-Chloraten lagekonstant auftretende Bande um 560 cm^{-1} kann, ebenso wie die in den Spezies (V) - (VII) bei $530 - 540\text{ cm}^{-1}$, mit Sicherheit der Hg-C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Diese Schwingung zeigt vom Ammonium- zum Phosphonium-Salz einen relativ großen Frequenzabfall, während sie bei nahezu gleicher Wellenzahl in (Vc) (532 cm^{-1}), (VIa) und (VI Ib) (533 bzw. 532 cm^{-1}) vorkommt. Der Grund für diese Differenz liegt im Elektronegativitätsunterschied, der von Stickstoff zu Phosphor größer ist als zwischen den höheren Pniktiden.

Die relative Differenz zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung des PnC_3 -Gerüsts nimmt mit fallender Elektronegativität der Pniktide stetig ab. Beträgt der Unterschied von $\nu_{as}NC_3$ zu ν_sNC_3 168 cm^{-1} ,

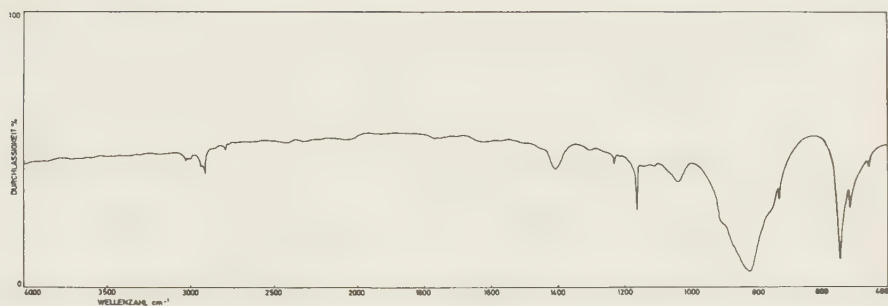


Abb. 11: Infrarot-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb}-\text{HgCH}_3]\text{PF}_6$ in KBr

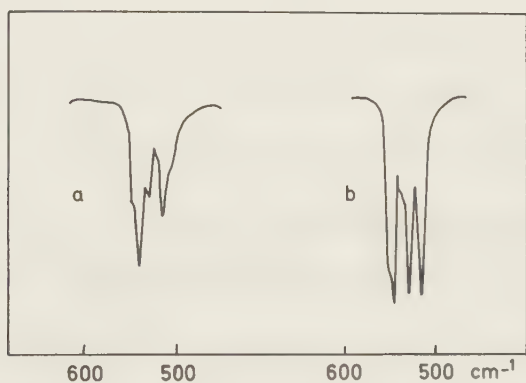


Abb. 12: Infrarot-Spektren von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb}-\text{HgCH}_3]\text{NO}_3$ a)
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb}-\text{HgCH}_3]\text{BF}_4$ b)
in KBr

fällt die Differenz im Stibonium-Salz auf 16 cm^{-1} , d.h. $\nu_{\text{s}} \text{PnC}_3$ und $\nu_{\text{as}} \text{PnC}_3$ rücken immer näher zusammen. Das IR-Spektrum der Salze (VII) liefert keine genaue Information über die SbC_3 Valenzschwingung, da in diesem Bereich auch die Hg-C Valenzschwingung und ν_4 von BF_4^- bzw. von PF_6^- fallen. Die genaue Zuordnung wird durch Messung der Polarisierung im Raman-Effekt möglich. Bei Durchlaßrichtung des Polarisationsfilters parallel zur Spaltrichtung liegt ein Bandenmaximum (VIIc) bei 532 cm^{-1} , das andere bei 540 cm^{-1} . Bei Drehen des Filters um 90° bleibt bei 532 cm^{-1} die teilpolarisierte Hg-C Bande, $\nu_{\text{s}} \text{SbC}_3$ erweist sich als weitgehend polarisiert (540 cm^{-1}).

$\nu_{\text{as}} \text{PnC}_3$ zeigt sich bei Messung in Methanol immer depolarisiert. Durch Aufhebung von Entartung wird $\nu_{\text{as}} \text{PC}_3$ (Vb) und $\nu_{\text{as}} \text{SbC}_3$ in (VIIa) im festen Zustand aufgespalten ($554, 549 \text{ cm}^{-1}$).

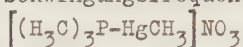
Die symmetrische und asymmetrische Deformationsschwingung des PnC_3 -Gerüsts können wiederum durch Polarisationsmessungen charakterisiert werden. In (IV) liegt $\nu_{\text{s}} \text{NC}_3$ (454 cm^{-1}) bei einer höheren Frequenz als $\nu_{\text{as}} \text{NC}_3$ (418 cm^{-1}). In den Salzen (V) und (VI) erscheint jedoch ν_{s} immer bei niedrigeren Wellenzahlen als ν_{as} ((Vb) $\nu_{\text{s}} \text{PC}_3$ 196 cm^{-1} , ν_{as} 270 cm^{-1} , (VIa) $\nu_{\text{s}} \text{AsC}_3$ 174 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}} \text{AsC}_3$ 220 cm^{-1}). Ob in den Raman-Spektren von (VIIb) und (VIIc) die Banden bei 177 bzw. 178 cm^{-1} einer SbC_3 Deformationsschwingung zugeordnet werden müssen, läßt sich nicht entscheiden, da Methanol als Lösungsmittel bei dieser Wellenzahl keine exakte Polarisationsmessung zuläßt.

Der in der Reihe der N-methylierten Kationen beobachtete Frequenzanstieg ist auf eine mit steigender Methylsubstitution stärker werdende Kopplung zwischen Hg-N und C-N Valenzschwingungen zurückzuführen, so daß eine Zuordnung der gefundenen Frequenzen zu einer isolierten Hg-N Schwingung immer weniger gerechtfertigt erscheint. Hier handelt es sich um Schwingungen aller Bindungen im System Hg-NC₂ und Hg-NC₃. Anzeichen für das Vorhandensein von H-Brücken bei den Spezies $[(H_3C)_3Pn-HgCH_3]^+$, d.h. die im Vergleich mit den Hg-C Banden deutliche Verbreiterung der Pn-Hg-Banden, sind weder im IR-, noch im Raman-Spektrum zu sehen. Daten für ν_{Sb-Hg} lassen sich nur noch aus Raman-Untersuchungen entnehmen, im IR werden diese Schwingungen nicht beobachtet.

Die IR-Spektren der isoelektronischen Spezies MeAu-PMe₃ (101 und dort zitierte Literatur) dienen wegen der geringen Differenz der Massen der Zentralatome als geeignetes Vergleichsmaterial: P-Au 356 cm⁻¹, P-Hg 358 cm⁻¹ (Vc).

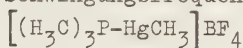
Im Phosphonium-, Arsonium- und Stibonium-Salz lassen sich die Banden bei 100 - 110 cm⁻¹ der Pn-Hg-C Deformationsschwingung zuordnen.

Tabelle 8: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



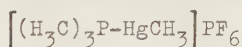
Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	25 m		
	44 st		Gitterschwingung
	76 s		
	119 m		$\delta_{\text{P-Hg-C}}$
	193 st		$\delta_{\text{asPC}_3} (a_1)$
	257 m		$\delta_{\text{asPC}_3} (e)$
	271 m		
350 m, pol.	353 m	344 ss	$\nu_{\text{Hg-P}} (a_1)$
543 st, teilpol.	531 sst	526 st	$\nu_{\text{Hg-C}} (a_1)$
677 m, pol.	683 st	677 m	$\nu_{\text{sPC}_3} (a_1)$
760 m, dep.	761 m	752 sst	$\nu_{\text{asPC}_3} (e)$
		758 sh	$\xi_{\text{HgCH}_3} (e)$
		824 ss	$\nu_2\text{NO}_3^- (a_2'')$
		847 m	
		867 m	$\xi_{\text{P-CH}_3}$
		941 st	
	980 s	970 st	$\xi_{\text{P-CH}_3} (a_1, e)$
	1043 s	1033 m	$\nu_1\text{NO}_3^- (a_1')$
	1169 m	1162 m	$\delta_{\text{sHg-CH}_3} (a_1)$
		1297 st	
		1277 st	$\delta_{\text{sP(CH}_3)_3} (a_1)$
		1340 st	$\nu_3\text{NO}_3^- (e')$
	1425 s	1407 sst	
		1428 st	$\delta_{\text{asP(CH}_3)_3} (a_1, e)$
	2904 s		
	2914 s	2920 s	$\nu_{\text{sHgCH}_3} (a_1)$
		2976 s	ν_{dHgCH_3}
			$\nu_{\text{sP(CH}_3)_3}$
		2988 s	$\nu_{\text{dP(CH}_3)_3}$

Tabelle 9: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	
Methanol	fest	fest	Zuordnung
	110 s		$\delta_{\text{P-Hg-C}}$ (e)
	196 m		δ_{sPC_3} (a_1)
270 sh	270 s	270 sh	δ_{asPC_3} (e)
354 m, pol.	353 m	348 m	$\nu_{\text{Hg-P}}$ (a_1)
		518 sst	$\nu_4\text{BF}_4^-$ (t_2)
543 st, teilpol.	543 st	539 sst	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
680 m, pol.	678 m	675 m	ν_{sPC_3} (a_1)
		754 sst	δ_{HgCH_3} (e)
766 m, depol.	763 m	764 sh	ν_{asPC_3} (e)
	769 m		$\nu_1\text{BF}_4^-$ (a_1)
781 m, pol.		855 m	δ_{PCH_3}
		866 st	
	958 m	957 sst	$\delta_{\text{P-CH}_3}$ (a_1 , e)
		1040 sst, br	$\nu_3\text{BF}_4^-$ (t_2)
	1173 m	1177 s	$\delta_{\text{sHg-CH}_3}$ (a_1)
	1184 m		
	1250 s	1292 st	$\delta_{\text{sP}(\text{CH}_3)_3}$ (a_1)
		1310 m	
	1368 m		
	1373 m		
	1404 m		
	1419 m	1422 st	$\delta_{\text{asP}(\text{CH}_3)_3}$ (e)
		1441 st	
		2798 m	Oberton von $\delta_{\text{asP}(\text{CH}_3)_3}$
		2907 st	ν_{sHgCH_3}
	2910 s	2944 st	ν_{dHgCH_3}
	2923 s		$\nu_{\text{sP}(\text{CH}_3)_3}$
	3003 s	3004 st	$\nu_{\text{dP}(\text{CH}_3)_3}$

Tabelle 10: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	81 st		Gitterschwingung
	110 m		$\nu_{\text{P-Hg-C}}$
	197 st		$\nu_{\text{S-PC}_3} (a_1)$
	272 m		$\nu_{\text{as-PC}_3} (e)$
	286 m		
354 st, pol.	351 st	358 m	$\nu_{\text{Hg-P}} (a_1)$
		460 m	$\nu_{5\text{-PF}_6^-} (t_{2g})$
543 sst, teilpol.	541 sst	532 sst	$\nu_{\text{Hg-C}} (a_1)$
		552 sst	$\nu_{4\text{-PF}_6^-} (t_{1u})$
680 st, pol.	677 st	671 s	$\nu_{\text{S-PC}_3} (a_1)$
744 st, pol.	744 m	735 m	$\nu_{1\text{-PF}_6^-} (a_{1g})$
		752 m	$\nu_{\text{HgCH}_3} (e)$
763 m, depol.	760 m	765 m	$\nu_{\text{as-PC}_3} (e)$
		840 st	$\nu_{3\text{-PF}_6^-} (t_{1u})$
		955 sst	$\nu_{\text{CH}_3} (a_1, e)$
	1176 m	1179 st	$\nu_{\text{S-HgCH}_3} (a_1)$
	1183 m	1284 st	
		1290 sst	$\nu_{\text{S-P(CH}_3)_3} (a_1)$
		1311 m	
	1422 s	1422 st	$\nu_{\text{as-P(CH}_3)_3} (e)$
	1436 s	1430 st	
		2904 m	$\nu_{\text{S-HgCH}_3}$
	2918 s	2937 m	$\nu_{\text{d-HgCH}_3}$
	2925 s		$\nu_{\text{S-P(CH}_3)_3}$
		3010 m	$\nu_{\text{S-P(CH}_3)_3}$

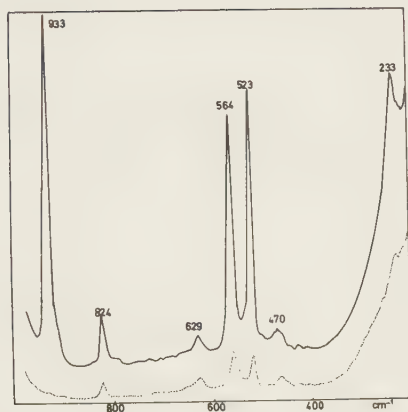


Abb. 13: Raman-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{N-HgCH}_3]\text{ClO}_4$ in Methanol

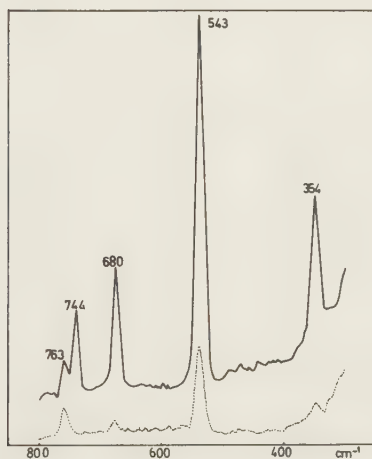
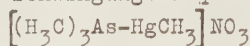


Abb. 14: Raman-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{P-HgCH}_3]\text{PF}_6$ in Methanol

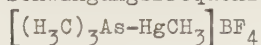
..... Messung mit Polarisationsfilter senkrecht zur
Spaltöffnung (Abb. 13 - 16)

Tabelle 11: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	110 sh		$\delta_{\text{As-Hg-C}}$ (e)
167 m, pol.	174 st		δ_{sAsC_3} (a_1)
223 s, depol.	220 m		δ_{asAsC_3} (e)
257 m, pol.	258 m	254 ss	$\nu_{\text{As-Hg}}$ (a_1)
538 sst, teilpol.	538 sst	532 sst	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
598 sst, pol.	603 sst	596 m	ν_{sAsC_3} (a_1)
632 m, depol.	634 st	632 sst	ν_{asAsC_3} (e)
		707 s	$\nu_4\text{NO}_3^-$ (e')
		762 m	$\varphi_{\text{Hg-CH}_3}$ (e)
		824 m	$\nu_2\text{NO}_3^-$ (a_2'')
		847 s	$\varphi_{\text{As-CH}_3}$ (a)
		916 sst	$\varphi_{\text{As-CH}_3}$ (a_1 , e)
	1039 sst	1033 st	$\nu_1\text{NO}_3^-$ (a_1')
	1172 st	1166 s	$\delta_{\text{sHg-CH}_3}$ (a_1)
	1288 s	1370 sst, br	$\nu_3\text{NO}_3^-$ (e')
		1735 m	$\nu_1 + \nu_4\text{NO}_3^-$
		1760 st	
		2334 m	$\nu_1 + \nu_3\text{NO}_3^-$
		2352 m	
		2785 s	Oberton von $\delta_{\text{asAs-CH}_3}$
		2906 m	ν_{sHgCH_3}
	2924 m		ν_{dHgCH_3}
	3010 s	2999 m	$\nu_{\text{sAs(CH}_3)_3}$
			$\nu_{\text{dAs(CH}_3)_3}$

Tabelle 12: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	25 st		
	57 s		
	106 m		$\nu_{\text{As-Hg-C}} (e)$
166 st, pol.	174 st		$\nu_{\text{AsC}_3} (a_1)$
222 m, depol.	221 m		$\nu_{\text{asAsC}_3} (e)$
256 m, pol.	258 m		$\nu_{\text{As-Hg}} (a_1)$
		516 sst	$\nu_4 \text{BF}_4^- (t_2)$
539 sst, teilpol.	541 sst	536 sst	$\nu_{\text{Hg-C}} (a_1)$
598 sst, pol.	600 st	593 m	$\nu_{\text{AsC}_3} (a_1)$
632 st, depol.	635 st	628 sst	$\nu_{\text{asAsC}_3} (e)$
763 st, pol.	769 m	769 m	$\nu_1 \text{BF}_4^-$
		763 m	$\nu_{\text{HgCH}_3} (e)$
		840 m	
		852 m	$\nu_{\text{As-CH}_3}$
		922 st	$\nu_{\text{As-CH}_3} (a_1, e)$
		1050 sst, br	$\nu_3 \text{BF}_4^- (t_2)$
	1180 st	1175 m	$\nu_{\text{Hg-CH}_3} (a_1)$
		1257 s	
		1268 s	$\nu_{\text{As-CH}_3}$
		1283 m	
	1422 s	1418 st	ν_{asCH_3}
		1430 st	
		2798 m	
		2810 m	Obertöne von $\nu_{\text{asAs-CH}_3}$
	2930 s	2903 st	$\nu_{\text{S}} \text{HgCH}_3$
	3020 s	3019 m	$\nu_{\text{d}} \text{HgCH}_3$
			$\nu_{\text{S}} (\text{CH}_3)_3$
			$\nu_{\text{d}} (\text{CH}_3)_3$

Tabelle 13: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]\text{PF}_6$

	Raman	IR	Zuordnung
	Methanol	fest	
		14 st	
		24 s	
		32 s	Gitterschwingungen
		58 m	
		103 s	$\delta_{\text{As-Hg-C}}$ (e)
166 st, pol.		173 st	δ_{sAsC_3}
225 s, depol.		219 m	
		222 m	δ_{asAsC_3} (e)
		227 m	
254 m, pol.		258 m	$\nu_{\text{As-Hg}}$ (a_1)
		465 m	$\nu_5\text{PF}_6^-$ (t_{2g})
539 sst, teilpol.	538 sst	533 sst	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
		551 sst	$\nu_4\text{PF}_6^-$ (t_{1u})
598 sst, pol.	596 st	590 m	ν_{sAsC_3} (a_1)
632 st, depol.	631 st	625 sst	ν_{asAsC_3} (e)
743 st, pol.	743 st	744 m	$\nu_1\text{PF}_6^-$ (a_{1g})
		774 s	$\rho_{\text{Hg-CH}_3}$ (e)
		840 sst	$\nu_3\text{PF}_6^-$ (t_{1u})
		915 m	$\rho_{\text{As-CH}_3}$ (a_1 , e)
	1180 s	1176 st	$\delta_{\text{sHg-CH}_3}$ (a_1)
		1265 s	
		1283 ss	$\delta_{\text{sAs-CH}_3}$ (a_1)
		1418 m	
		1422 m	$\delta_{\text{asAs-CH}_3}$ (e)
		2792 ss	Oberton von $\delta_{\text{asAs-CH}_3}$
	2918 st	2915 m	ν_{sHgCH_3}
	2934 st	3032 s	ν_{dHgCH_3}
			$\nu_{\text{sAs(CH}_3)_3}$
			$\nu_{\text{dAs(CH}_3)_3}$

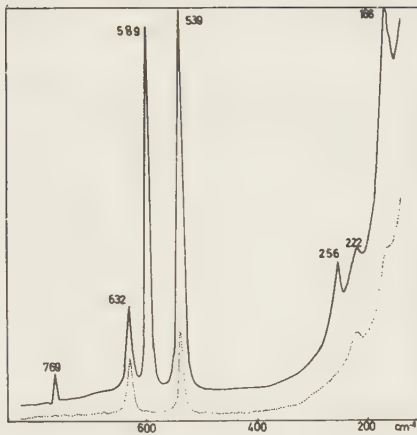


Abb. 15: Raman-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{As-HgCH}_3]\text{PF}_6$ in Methanol

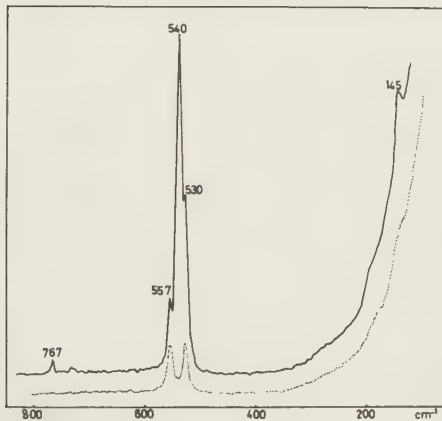
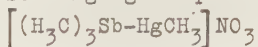


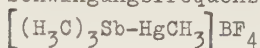
Abb. 16: Raman-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{PF}_6$ in Methanol

Tabelle 14: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



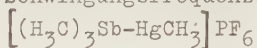
Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	36 m		Gitterschwingung
	115 s		$\delta_{\text{Sb-Hg-C}}$ (e)
	160 st		$\nu_{\text{Sb-Hg}}$ (a_1)
	192 s		δ_{SbC_3} (a_1)
		512 sh	
		517 m	
532 sh, teilpol.	526 sst	533 s	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
539 st, pol.	538 sst		ν_{SbC_3} (a_1)
558 m, depol.	549 st	544 st	ν_{asSbC_3} (e)
	554 st		
		716 m	$\nu_4\text{NO}_3^-$ (e')
		749 m	
		777 m	$\delta_{\text{Hg-CH}_3}$ (e)
		820 s	$\nu_2\text{NO}_3^-$ (a_2'')
		822 s	$\delta_{\text{Sb-CH}_3}$
	1040 m	1014 st	$\nu_1\text{NO}_3^-$ (a_1)
	1163 m	1152 s	$\delta_{\text{SbHg-CH}_3}$ (a_1)
	1208 s	1285 st	$\delta_{\text{Sb}(\text{CH}_3)_3}$ (a_1)
	1228 s		
		1344 sst, br	$\nu_3\text{NO}_3^-$ (e')
		1744 s	$\nu_1 + \nu_4\text{NO}_3^-$
		1762 s	
		2390 ss	$\nu_1 + \nu_3\text{NO}_3^-$
		2797 ss	Oberton von $\delta_{\text{asSb}(\text{CH}_3)_3}$
	2903 s		ν_{SbHgCH_3}
	2918 s	2923 m	ν_{dHgCH_3}
	2923 s	3022 m	$\nu_{\text{Sb}(\text{CH}_3)_3}$
			$\nu_{\text{dSb}(\text{CH}_3)_3}$

Tabelle 15: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	21 m		Gitterschwingung
	31 sh		
	100 s		$\nu_{\text{Sb-Hg-C}}$ (e)
146 s, pol.	152 st		$\nu_{\text{Sb-Hg}}$ (a_1)
170 sh, pol.	177 m		ν_{SbC_3} (a_1)
		517 sst	$\nu_4 \text{BF}_4^-$ (t_2)
530 st, teilpol.	533 st	530 sst 532 sh	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
540 sst, pol.	544 sst	549 sst	ν_{SbC_3} (a_1)
557 st, depol.	561 st	553 sh	ν_{asSbC_3} (e)
767 s, pol.	767 s	764 st	$\nu_1 \text{BF}_4^-$ (a_1) + δ_{HgCH_3}
		852 st	$\delta_{\text{Sb-CH}_3}$
		1030 sst, br	$\nu_3 \text{BF}_4^-$ (t_2)
	1158 s		
	1170 st	1158 st	$\nu_{\text{Sb-Hg-CH}_3}$ (a_1)
		1209 s	$\nu_{\text{S-CH}_3}$
	1220 s		
	1238 s	1231 m	$\nu_{\text{Sb(CH}_3)_3}$ (a_1)
		1286 m	$\nu_{\text{Sb(CH}_3)_3}$ (a_1)
		1411 m	$\nu_{\text{asSb(CH}_3)_3}$ (e)
		2803 s	Oberton von $\nu_{\text{asSb(CH}_3)_3}$
		2923 s	$\nu_{\text{S-HgCH}_3}$
			ν_{dHgCH_3}
		2958 sh	$\nu_{\text{Sb(CH}_3)_3}$
	2930 s	3007 m	$\nu_{\text{dSb(CH}_3)_3}$

Tabelle 16: Schwingungsfrequenzen und Zuordnung von



Raman		IR	Zuordnung
Methanol	fest	fest	
	15 m		
	21 m	60 st	Gitterschwingungen
	30 sh		
	43 sh		
	97 m		$\nu_{\text{Sb-Hg-C}}$ (e)
	151 st		$\nu_{\text{Sb-Hg}}$ (a_1)
	178 s		ν_{SbC_3} (a_1)
		462 s	$\nu_{\text{PF}_6^-}$ (t_{2g})
532 st, teilpol.	531 st	525 m	$\nu_{\text{Hg-C}}$ (a_1)
540 sst, pol.	541 sst	544 sh	ν_{SbC_3} (a_1)
556 m, depol.	557 st		ν_{asSbC_3} (e)
		554 st	$\nu_{\text{PF}_6^-}$ (t_{1u})
741 s, pol.	742 s	741 m	$\nu_{\text{PF}_6^-}$ (a_{1g})
		772 sh	$\nu_{\text{Hg-CH}_3}$ (e)
		840 sst, br	$\nu_{\text{PF}_6^-}$ (t_{1u})
		874 sh	$\nu_{\text{PF}_6^-}$ (t_{1u})
	1171 m	1164 st	$\nu_{\text{Hg-CH}_3}$ (a_1)
	1221 s	1232 s	$\nu_{\text{Sb}(\text{CH}_3)_3}$ (a_1)
	1239 s		
	1420 ss	1412 m	$\nu_{\text{asSb}(\text{CH}_3)_3}$ (e)
		2797 s	Oberton von $\nu_{\text{asSb}(\text{CH}_3)_3}$
		2910 m	ν_{SbHgCH_3}
2923 s		3011 m	ν_{dHgCH_3}
			$\nu_{\text{Sb}(\text{CH}_3)_3}$
			$\nu_{\text{dSb}(\text{CH}_3)_3}$

Tabelle 17: Vergleich von Schwingungsfrequenzen der Mono-
methylmercurio-trimethylpniktonium-Salze

Schwingung	Pniktid			
	N	P	As	Sb
$\nu_{\text{Hg-C}}$	561	532	533	525
$\nu_{\text{s-PnC}_3}$	816	671	590	541 [⊠]
$\nu_{\text{as-PnC}_3}$	984	765	625	557 [⊠]
δ_{HgCH_3}	792	752	774	772
$\delta_{\text{s-HgCH}_3}$	1193	1179	1176	1164
$\nu_{\text{Hg-Pn}}$	519	358	258 [⊠]	151 [⊠]

⊠ Raman-Werte

Die angegebenen Werte gelten für die Hexafluorophosphate
(Ausnahme $[\text{Me}_3\text{N-HgMe}]\text{ClO}_4$).

2.3.7. ^1H -Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen

Zur Interpretation der ^1H -NMR-Spektren wird darauf hingewiesen, daß es drei magnetisch verschiedenartige Quecksilber-Nuklide (104, 105) gibt: ^{199}Hg mit der Kerndrehimpulsquantenzahl $1/2$ (natürliche Häufigkeit 16,48%), ^{201}Hg mit der Kerndrehimpulsquantenzahl $3/2$ und Kernquadrupolmoment (natürliche Häufigkeit 13,22%), sowie die Nuklide ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg (natürliche Häufigkeit zusammen 69,94%) ohne Kernspin. Das für Methylquecksilber-Verbindungen typische ^1H -NMR-Spektrum besteht aus einem zentralen Signal, zugehörig den CH_3 -Gruppen an Quecksilberatomen ohne Kernspin und zwei Satelliten, die durch ^{199}Hg - ^1H -Spin-Spin-Kopplung entstehen. ^{201}Hg - ^1H -Kopplung wurde bisher noch nie beobachtet.

In 2.3. wurde schon erwähnt, daß wegen der geringen Stabilität in Lösung von $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ keine Spektren erhalten werden konnten. Tetrakismethylmercurio-arsonium-Komplexe zeigen die gleiche Instabilität. Nur von $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{NO}_3$ konnte aus d_8 -Tetrahydrofuran ein ^1H -Spektrum gewonnen werden. Die Löslichkeit und Stabilität reichten gerade aus, um das Signal der an ^{200}Hg gebundenen Methylgruppe zu erhalten. Die Lage dieses Signals (9,35 ppm gegen internes TMS) schließt sich den für die analogen Ammonium- und Phosphonium-Verbindungen (9,34 ppm bzw. 9,28 ppm, letzter Wert gemessen bei 90 MHz) gewonnenen Werten (17, 18, 25) gut an. Weitere Informationen über Spin-Spin-Kopplungen

zwischen ^{199}Hg und ^1H über zwei, bzw. vier Bindungen, wie sie in $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ -Komplexen beobachtbar sind, konnten aus diesem Spektrum auf Grund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht entnommen werden.

Von den Komplexen $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Pn-HgCH}_3]\text{X}$ wurden die Verbindungen (Va) und (VIa) bereits ^1H -NMR-spektrometrisch untersucht (29, 106). Diese Komplexe wurden zu Zwecken des Vergleichs mit der neuen Stibonium-Verbindung nochmals vermessen. In Übereinstimmung mit Arbeiten (29, 106) zeigt sich, daß alle Substanzen unabhängig von Art der Anionen und des Lösungsmittels nicht die erwartete volle Information liefern. Während in allen drei Fällen eine Kopplung zwischen ^{199}Hg und ^1H über zwei Bindungen beobachtet wird, fehlen die einer Kopplung über drei Bindungen entsprechenden Satelliten (93). Erst bei tiefer Temperatur wird die Kopplungs-Konstante $^3J(\text{HgPnCH})$ zugänglich. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich rasch verlaufenden Ligandenaustausch. Folgende Möglichkeiten als Ursache für diesen Ligandenaustausch können diskutiert werden:

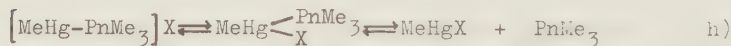
1. Die Lösung enthält überschüssigen Liganden, welcher einen in der NMR-Zeitskala schnellen Ligandenaustausch initiiert. Die Folge ist eine Entkopplung der ^{199}Hg -Pn-C- ^1H -Wechselwirkung. Der Ligandenaustausch dürfte im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion über dreifach koordiniertes Quecksilber (107) verlaufen.



Die Frage nach der Herkunft des überschüssigen Liganden kann nicht eindeutig beantwortet werden. Entweder enthalten die Substanzen von vornherein adsorbiert überschüssigen Liganden (dies wurde durch Umkristallisieren der Phosphonium-, Arsonium- und Stibonium-Verbindungen auszuschalten versucht, siehe aber 3.5.) oder beim Auflösen in den verwendeten Lösungsmitteln CD_3CN , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_3OD und D_2O tritt teilweise Dissoziation ein, wobei dieses Gleichgewicht seinerseits wiederum für einen raschen Ligandenaustausch verantwortlich sein kann.



2. In weniger gut solvatisierenden Lösungsmitteln wie CD_3OD kommt es zur Bildung von im Lösungsmittelkäfig eingeschlossenen Ionenpaaren. Dabei besteht die Möglichkeit einer Konkurrenz zwischen Ligand und Anion um eine Koordinationsstelle am Metall.



Die Folge ist eine zeitweise Verdrängung des Liganden und damit wieder eine Entkopplung der $^{199}\text{Hg-Pn-C-}^1\text{H}$ -Wechselwirkung. In Wasser als Lösungsmittel sollte dagegen starke Solvation der Komplexkationen und damit eine Aufenthaltsverlängerung des Liganden am Metall eintreten. Entsprechende Beobachtungen wurden an kationischen Gold-Phosphin-Komplexen gemacht (108). Welcher der genannten Mechanismen letztlich die Geschwin-

digkeit des Ligandenaustausches bestimmt, kann nicht unterschieden werden. Ein Zusammenwirken aller Faktoren muß angenommen werden.

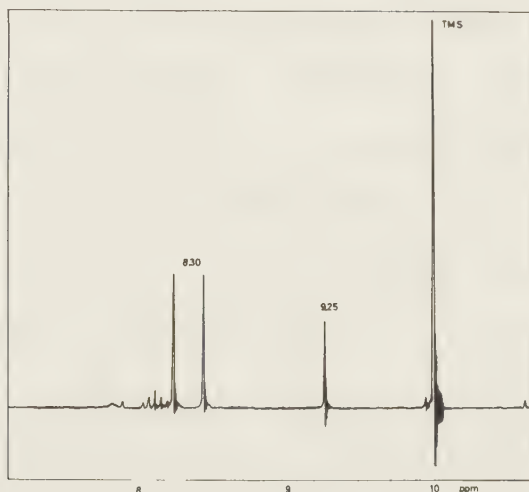
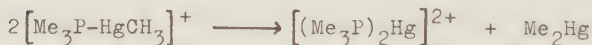


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{P-HgCH}_3]\text{PF}_6$
(Lösungsmittel CD_3CN) bei Raumtemperatur

Wie oben schon erwähnt, konnte bei allen Verbindungen durch teilweise starke Temperaturerniedrigung die Ligandenaustausch-Geschwindigkeit so stark verlangsamt werden, daß die $^{199}\text{Hg-Pn-C-}^1\text{H}$ -Kopplung sichtbar wurde. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die ursprünglich einfacheren Spektren wieder erhalten. Die Austauschphänomene sind also reversibel.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse an Phosphor- und Arsen-Verbindungen bestätigen die Literaturangaben, bringen aber auch neue Aspekte.

Beim Abkühlen einer Lösung von $[\text{Me}_3\text{Pn-HgMe}]\text{PF}_6$ in CD_3CN auf $-46,5^\circ\text{C}$ werden die Kopplungen $^3\text{J}(\text{HgH})$ und $^3\text{J}(\text{PH})$ sichtbar. Die erhaltenen Kopplungskonstanten stehen zwar in Einklang mit den in (29) angegebenen, sind jedoch insofern verfälscht, als es sich bei dieser Meßtemperatur noch nicht um einen "langsamen" Austausch handelt, was durch verbreiterte Signale zum Ausdruck kommt. Dagegen konnte von $[\text{Me}_3\text{Pn-HgMe}]\text{ClO}_4$ in CD_3CN ein Spektrum erhalten werden, welches bei Raumtemperatur "langsamen" Austausch und damit scharfe Signale zeigt. Wie die in Tabelle 18 wiedergegebenen Parameter zeigen, unterscheidet sich die kleinste der Kopplungskonstanten ($^3\text{J}(\text{PH})$) deutlich von den in (29, 106) angegebenen Werten. Diese und obige Beobachtungen deuten darauf hin, daß die in (29, 106) angeführten Daten nicht unter der Voraussetzung eines "langsamen" Austausches gewonnen wurden. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang, daß bei der Darstellung von $[\text{Me}_3\text{P-HgCH}_3]\text{ClO}_4$ (durch Ausfällen aus einer heißen wässrigen Lösung von $[\text{Me}_3\text{P-HgCH}_3]\text{BF}_4$ mit überschüssiger HClO_4) teilweise Dismutation eintritt:



$[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Hg}]^{2+}$ läßt sich, im Gegensatz zu Me_2Hg , das sich bei diesen Reaktionsbedingungen verflüchtigt, NMR-spek-

troskopisch nachweisen. Analoge Dismutationen an $[\text{Me}_3\text{P-HgX}]^+$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) und $[\text{Me}_3\text{P-HgC}_6\text{H}_5]^+$ werden in (106) beschrieben.

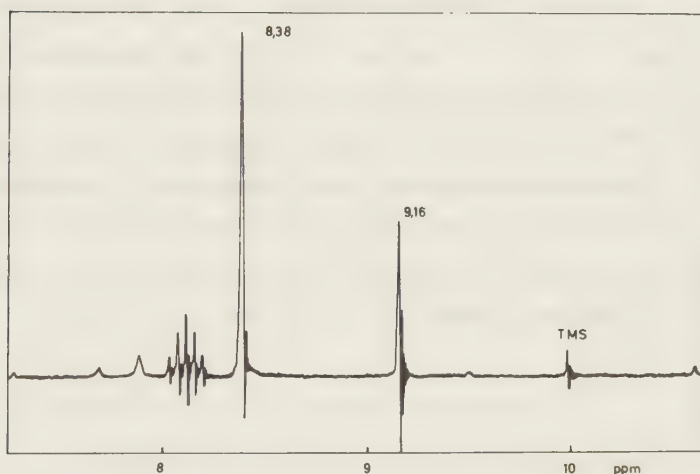


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]^+\text{PF}_6^-$
(Lösungsmittel CD_3CN) bei Raumtemperatur

Auffällig bei den Arsonium- und Stibonium-Verbindungen ist die relativ große Halbwertsbreite der durch $^{199}\text{Hg-C-}^1\text{H}$ -Kopplung erzeugten Satelliten von $^2J \approx 3\text{Hz}$, bzw. $^2J \approx 2\text{Hz}$. Mit fallender Temperatur werden die Satelliten breiter, mit steigender schärfer. Diese Erscheinung beruht auf der Quadrupolrelaxation der ^{75}As - bzw. ^{121}Sb - und ^{123}Sb -Kerne.

Von den Verbindungen $[\text{Me}_3\text{As-HgMe}]\text{X}$ wurden die Vertreter mit $\text{X} = \text{PF}_6^-$ und NO_3^- in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die gefundenen Parameter stimmen gut mit den in (29) wiedergegebenen überein. Beim Abkühlen auf je nach Lösungsmittel und Anion verschieden tiefe Temperaturen, konnte die $^{199}\text{Hg-As-C-}^1\text{H}$ -Kopplung sichtbar gemacht werden: sie beträgt ca. 30 Hz. Aus den oben erläuterten Gründen sind diese Satelliten teilweise sehr breit. Gleichzeitig mit den ^3J (HgH) Satelliten tritt ein sehr schwaches Signal auf, welches, bezogen auf das Signal des Liganden um 0,1 - 0,2 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Möglicherweise handelt es sich dabei um das Signal von freiem Liganden.



Abb. 19: ^1H -MNR-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{PF}_6$
(Lösungsmittel CD_3CN) bei Raumtemperatur

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang, daß in einer wässrigen Lösung von $[\text{Me}_3\text{As-HgMe}]\text{NO}_3$ das (AsCH_3) -Signal bereits bei $+12^\circ\text{C}$ eine Halbwertsbreite von ca. 2Hz aufweist, während in Methanol eine vergleichbare Verbreiterung erst bei -30°C erreicht wird. Eventuell ist dieser Unterschied auf die weiter oben diskutierten Solvationseffekte zurückzuführen (vgl. h).

Beim Auflösen der Stibonium-Verbindungen tritt generell Zersetzung ein. Frische Präparate mit $\text{X} = \text{PF}_6^-$ in CD_3CN erwiesen sich als am geeignetsten. Auch hier konnte beim Abkühlen die ^3J (HgH)-Kopplung gefunden werden. Ältere Präparate enthalten z.T. großen Überschuß an Liganden, was sich durch Integration der entsprechenden Signale zeigen läßt.

Tabelle 18:

Chemische Verschiebungen τ (ppm), bezogen auf internes TMS und Beträge der Kopplungskonstanten (Hz) von $[\text{Me}_3\text{Pn-HgCH}_3]\text{PF}_6$. Alle Daten beziehen sich auf d_3 -Acetonitril als Lösungsmittel.

Pn	T°C	$\tau(\text{H}_3\text{CHg})$	$\tau(\text{H}_3\text{CPn})$	$^2J(\text{HgH})$	$^3J(\text{HgH})$	$^2J(\text{PH})$	$^3J(\text{PH})$
P	+21,5	9,25	8,30	166,3	-	12,5	-
	-46,5 ^{a)}	9,30	8,33	164,0	44,0	12,5	6,5
	+24,0 ^{b)}	9,25	8,31	166,0	44,6	12,7	7,0
As	+22,5	9,14	8,36	180±0,5	-		
	-35 ^{c)}	9,21	8,40	~179	~30		
Sb	+21,0	9,10	8,63	177±1			
	-50	9,16	8,65	~175	~20		

a) Verbreiterte Linien

b) ClO_4^- als Anion

c) Zusätzliches Signal bei 8,21 ppm (siehe Text)

3. Experimenteller Teil

3.1. Analytische Verfahren

3.1.1. Quecksilberbestimmung (109)

Quecksilber wurde komplexometrisch bestimmt. Durch Kochen am Rückfluß wurden rund 100 mg Substanz mit 5 ml Königswasser aufgeschlossen. Nach Neutralisieren der Lösung mit NaOH - 100 ml Lösung enthielten etwa 50 mg Hg(II) - wurde mit 10 ml Titriplex-III-Lösung versetzt. Nach 5 Minuten wurde eine Indikator-Puffertablette und 1 ml NH_3 -Lösung dazugegeben und der Überschuß an Titriplex-III-Lösung zurücktitriert.

3.1.2. Arsenbestimmung (110)

Die Substanzen wurden nach der Methode von Wurtzschmitt (111) mit Natriumperoxid-Äthylenglykol in einer Nickelbombe aufgeschlossen. Das entstandene Arsen(V) wurde dann mit Jodlösung bestimmt.

3.1.3. Antimonbestimmung (112)

Die auf Antimon(III) zu prüfende Substanz wurde nach Kochen in konz. HNO_3 mit NaOH neutralisiert und jodometrisch titriert.

3.1.4. Wasserstoff- und Kohlenstoffbestimmungen

Ausgeführt wurden diese Verfahren nach den bekannten Methoden der Mikroanalyse. Da es sich um quecksilberhaltige Substanzen handelte, wurde zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung eine Falle mit Goldpulver eingeschaltet.

3.2. Ausgangsverbindungen

3.2.1. Methylquecksilberchlorid (113)

Zu einer Lösung von 75,0 g (0,28 Mol) Quecksilber(II)-chlorid, 6 g (0,11 Mol) Ammoniumchlorid, 20 g (0,4 Mol) 40 %iger HF und 60 g (1,6 Mol) NH_4F in 1 Liter Wasser tropft man langsam 41 g (0,3 Mol) Methyltrichlorsilan. Die Lösung erwärmt sich dabei auf 30-40°C. Anschließend wird noch 2 Stunden gerührt. Das Rohprodukt kann durch Sublimation (90°C, 4 Torr) gereinigt werden.
Ausbeute: 39 g (0,16 Mol), entspricht 57 % bezogen auf HgCl_2 .

3.2.2. Methylquecksilberbromid (114)

Methylquecksilberbromid wurde durch Umsetzen von 24,0 g (0,99 Mol) Magnesiumspäne in 500 ml absolutem Äther und Einleiten von 100 g (1,05 Mol) Methylbromid dargestellt. Zu der Grignardverbindung wurden unter Rühren 341 g (0,95 Mol) HgBr_2 gegeben, danach eine Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 40 ml Wasser dazu, destilliert den Äther ab und versetzt den Rückstand

mit 200 ml Wasser. Die zurückbleibende Paste wird abgesaugt und zweimal mit 2 %iger Bromwasserstoffsäure gekocht. Das Rohprodukt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 160 g (0,54 Mol) H_3CHgBr , entspricht 55 % bezogen auf Mg.

3.2.3. Methylquecksilbernitrat, -tetrafluoroborat und -hexafluorophosphat

Die Methylquecksilberverbindungen H_3CHgX ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , PF_6^-) wurden in wässrigem, ätherischem oder alkoholischem Medium hergestellt. Die Präparation ist in allen Fällen gleich. Angegeben wird die Synthese in Isopropanol.

a) H_3CHgNO_3

Zu einer Suspension von 4,00 g (13,5 mmol) H_3CHgBr in 100 ml Isopropanol gibt man unter Rühren 2,00 g (11,7 mmol) AgNO_3 , aufgelöst in 10 ml Wasser. Nach mehrstündigem Rühren wird der Niederschlag AgBr abfiltriert.

b) H_3CHgBF_4

Zu einer Suspension von 4,00 g (13,5 mmol) H_3CHgBr in 100 ml Isopropanol wird 2,7 g (13,8 mmol) festes AgBF_4 gegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird ausgefallenes AgBr abfiltriert.

c) H_3CHgPF_6

4,00 g (13,5 mmol) H_3CHgBr und 3,20 g AgPF_6 (12,6 mmol) werden mit 100 ml Isopropanol überschichtet und einige Stunden gerührt. Abgeschiedenes AgBr wird abfiltriert.

3.2.4. Methylquecksilber-t-butoxid

Zu einer Lösung von 3,00 g (26,7 mmol) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in Iso-propanol werden 7,90 g (26,7 mmol) H_3CHgBr gegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird ausgefallenes KBr abfiltriert und die klare Lösung mit dem gewünschten H_3CHgX ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , PF_6^-) versetzt, wenn nötig nochmals filtriert und für die Umsetzung verwandt.

3.2.5. Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff

a) nach Wiberg und Mödritzer (115)

Eine ätherische Lösung von Lithiumalanat wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, mit ätherischer Lösung von Arsen(III)-chlorid überschichtet und die Reaktionsmischung im Vakuum langsam bis zum Eintritt der Reaktion bei -85°C erwärmt.



Nach beendeter Umsetzung schloß sich eine fraktionierte Kondensation an. Im Reaktionsgefäß, auf -50°C gekühlt, bleiben LiCl , AlH_3 und LiAlH_4 -Überschuß zurück. In der ersten Kühlfalle (-80°C) kondensiert sich Äther, in der zweiten (-130°C) Arsenwasserstoff. Die dritte Vorlage wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, hier sammelten sich noch Spuren von AsH_3 an. Arsenwasserstoff wurde nach Ende der Umsetzung bei Normaldruck mit flüssigem Stickstoff eingefroren und stand für weitere Versuche zur Verfügung.

AsH_3 konnte auf diese Weise bis zu acht Wochen aufbewahrt werden. Danach zeigten sich Zersetzungen der klaren Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Arsen.

Eingesetzt wurden: 8,00 g (44,1 mmol) AsCl_3
12,0 g (0,32 Mol) LiAlH_4

Für die Darstellung von Antimonwasserstoff gilt die gleiche Arbeitsvorschrift. Nur wurde statt der ätherischen Lösung das feste, frisch destillierte Antimon(III)-chlorid auf die eingefrorene Lösung gegeben. Die Reaktion setzt hier schon bei -95°C ein, erkenntlich an der Trübung der Lösung durch ausgefallenes LiCl . An den oberen Teilen des Reaktionsgefäßes tritt Abscheidung von Antimon auf, die bei der anschließenden Kondensation zunimmt. Der nach Abdestillieren alles Flüchtigen hinterbleibende Rückstand enthält kein Antimon mehr.

Eingesetzt wurden: 8,00 g (35,0 mmol) SbCl_3
14,0 g (0,38 Mol) LiAlH_4

Die notwendigen unterschiedlich tiefen Temperaturen ließen sich durch Mischen organischer Flüssigkeiten mit geeignetem Schmelzpunkt und flüssigem Stickstoff erreichen:

Kältbad	Lösungsmittel
-150°C	Isopentan und N_2
-130°C	n-Pentan und N_2
-100°C	n-Pentan/Methanol und N_2
-80°C	Aceton mit Trockeneis im Überschuß
-50°C	Aceton mit Trockeneis im Unterschuß

b) nach Jolly (116)

Im Reaktionsgefäß wird eine Lösung von 25 ml konz. H_2SO_4 in 200 ml Wasser mit Stickstoff gesättigt. 4 g NaOH, 8,00 g (40,4 mmol) As_2O_3 und 2,00 g (37,0 mmol) KBH_4 werden in der angegebenen Reihenfolge in 20 ml Wasser gelöst. Erfahrungsgemäß bereitet man diese Lösung unmittelbar vor der Umsetzung, um eine schnelle Zersetzung in Arsen und Arsenwasserstoff zu verhindern. Diese Lösung wird durch einen Tropftrichter in das Reaktionsgefäß langsam zugegeben. Mit Stickstoff wird während des Eintropfens ständig gespült, das Reaktionsgefäß taucht während der Umsetzung in ein Eisbad ein.

Nach beendeter Umsetzung schließt sich eine fraktionierte Kondensation an. Das Rohprodukt AsH_3 wird in die erste Kühlfalle, dann durch ein mit Holzkohle gefülltes U-Rohr in die dritte Kühlfalle destilliert. Von hier wird wieder in die erste Kühlfalle zurückkondensiert, wobei die zweite Falle in ein Kältebad von -112°C (erreicht durch Mischen von Schwefelkohlenstoff mit flüssigem Stickstoff) eintaucht. Arsenwasserstoff sammelt sich in der ersten Falle in rund 60 %iger Ausbeute, bezogen auf KBH_4 .

Antimonwasserstoff wird nach der gleichen Arbeitsweise gewonnen. Das Reaktionsgefäß wird mit 200 ml Wasser und 25 ml konz. Schwefelsäure gefüllt. Eine Lösung von 12 g KOH, 15,00 g (44,93 mmol) Kaliumantimonyltartrat, 2,00 g (37,0 mmol) KBH_4 in 100 ml Wasser wird dazugegeben.

Bei der anschließenden Kondensation taucht das erste Kondensationsgefäß in ein Kältebad von -95°C (Gemisch Toluol/flüssiger Stickstoff), das zweite in ein n-Pentanbad (-130°), das dritte in flüssigen Stickstoff ein. Durch langsames Destillieren durch diese drei Kühlfallen sammelt sich reiner Antimonwasserstoff bei -130°C an. Wasser mit Spuren von Antimonwasserstoff wird in der ersten Falle kondensiert.

Antimonwasserstoff konnte im Gegensatz zu Arsenwasserstoff nicht lange unter Stickstoffatmosphäre eingefroren aufbewahrt werden. Die autokatalytische Zersetzung, sichtbar am Antimonspiegel an der Gefäßinnen-seite, nahm beim jeweiligen Auftauen ständig zu, so daß SbH_3 für jede Umsetzung neu hergestellt wurde.

3.2.6. Trimethylphosphan (117, 118)

In eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid (24,0 g Mg (0,99 Mol), 138 g (0,97 Mol) H_3CJ , 150 ccm Äther) wird unter Kühlen (Eis-Kochsalzgemisch) eine Lösung von 22,5 g (0,16 Mol) Phosphor(III)-chlorid in 50 ccm Äther langsam bei kräftigem Rühren dazugegeben. Die Lösung läßt man darauf eine halbe Stunde bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann in eine eisgekühlte Lösung von Silberjodid (48,0 g (0,20 Mol) in Kaliumjodid 100 g in 50 ml Wasser). Der sofort ausfallende Komplex $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{AgJ}$ wird filtriert und getrocknet. Anschließende Destillation dieses Komplexes liefert reines Trimethylphosphin, das in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Me_3P wird dann sofort weiter-

verwertet.

Wird die ätherische Lösung in eine konzentrierte Silbernitratlösung (119) destilliert, fällt der Komplex $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{AgNO}_3$ aus. Die Weiterverarbeitung dieses Niederschlages erfolgt ähnlich $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{AgJ}$.

3.2.7. Trimethylarsan

a) nach Mann und Wells (120)

Die Arbeitsweise erfolgt analog 3.2.6.

Eingesetzt wurden: 13,0 g (0,53 Mol) Mg, 78,0 g (0,55 Mol) H_3CJ , 22,0 g (0,12 Mol) AsCl_3

Nach vollständiger Zugabe von Arsen(III)-chlorid erfolgt Hydrolyse durch Zugabe von 50,0 g (0,94 Mol) NH_4Cl , aufgelöst in 250 ml Wasser. Die wässrige Lösung wird abgetrennt, die ätherische filtriert. Diese Lösung von Trimethylarsan in Äther wird sofort weiterumgesetzt.

b) nach Fournier und Riess (121)

Trimethylarsan in Äther, hergestellt wie unter a) beschrieben, wird in eine konzentrierte Silbernitratlösung (60,0 g (0,35 Mol) in 50 ml frisch ausgekochtem Wasser) unter starkem Rühren getropft. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. 60,0 g (0,21 Mol) von $\text{Me}_3\text{As}-\text{AgNO}_3$ als kristalliner Komplex bleiben zurück. Diesen Komplex zersetzt man durch Kochen am Rückfluß in einer gesättig-

ten wässrigen Lösung von Thioharnstoff (28,0 g (0,36 Mol)). Trimethylarsan wird nach anschließendem Destillieren und Trocknen über Magnesiumsulfat sofort weiter eingesetzt. Ausbeute: 24,2 g (0,20 Mol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{As}$, 70 % bezogen auf AsCl_3

3.2.8. Trimethylstiban (122)

Die Darstellung der ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung erfolgt in analoger Weise, wie unter 3.2.6. bzw. 3.2.7. a) beschrieben. Frisch destilliertes Antimon(III)-chlorid, aufgelöst in Äther, wird unter Kühlen (Eis-Kochsalzmischung) langsam eingetropft. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung eine Stunde am Rückfluß gekocht, danach unter Inertgasatmosphäre destilliert. Trimethylstiban und Äther gehen bei 45°C über und werden sofort umgesetzt.

In Analogie zu (119, 121) wurde die ätherische Lösung von Me_3Sb in eine konzentrierte wässrige Silbernitratlösung destilliert. Der ausfallende Komplex $\text{Me}_3\text{Sb} \cdot \text{AgNO}_3$ wurde nach 3.2.6. destilliert. Reines Me_3Sb wird sofort weiter verwandt.

Eingesetzt: 12,0 g (0,49 Mol) Mg, 72,0 g (0,51 Mol)

H_3CJ , 32,0 g (0,14 Mol) SbCl_3

3.2.9. Trimethylbismutan (123)

In eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid, hergestellt aus 3,00 g (0,12 Mol) Mg, 19,0 g (0,13 Mol) Methyljodid in 100 ccm Äther, wird unter Eis-Kochsalz-

kühlung eine Lösung von 10,00 g (31,71 mMol) wasserfreiem Wismut(III)-chlorid in 50 ml Äther eingetropft. Das Grignard-Reagenz wurde im Überschuß verwendet, um die Bildung von teilweise methyliertem Wismutchlorid zu verhindern. Nach Beendigung der Reaktion wurden Äther und Trimethylbismutan sofort im Stickstoffstrom bis zu einer Temperatur von 140°C destilliert. Aus dem klaren Destillat zieht man den Äther bei 5°C im Vakuum ab. Die konzentrierte Lösung wird anschließend fraktioniert. Bei einer Außentemperatur von 140 - 150°C geht Trimethylbismutan zwischen 106° und 107°C über und wird sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 2,14 g (8,40 mMol) entspricht 23,99 % bezogen auf Mg

3.2.10. Natriumtetrathiodiphosphat $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (124)

80,0 g (0,33 Mol) kristallines $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ werden in einer Porzellanschale geschmolzen. Unter Umrühren werden 8,00 g (35,9 mMol) P_2S_5 langsam eingetragen. Wenn nach etwa 20 Minuten Lösung eingetreten ist, gießt man 80 ml heißes Wasser dazu und filtriert schnell ab. Nach 24stündigem Stehen wird das auskristallisierte Rohsalz abgesaugt und folgendermaßen umkristallisiert: Das Salz wird in der fünffachen Menge 2 %iger Na_2S -Lösung, der einige ml 2n NaOH zugesetzt werden, gelöst und durch Zusatz des gleichen Raumteiles Alkohol und Kühlen in Eis gefällt. Schnelles Arbeiten ist nötig, da sonst Zersetzung eintritt. Das Salz

wird mit 50 %igem, dann mit reinem Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 18,3 g (49,2 mMol) entspricht 68,35 % bezogen auf P_2S_5

3.2.11. Natriumtrithiophosphat $Na_3PO_3 \cdot 11H_2O$ (125, 126)

Eine Lösung von 50 g NaOH in 300 ml Wasser wird mit H_2S gesättigt. Unter Kühlen werden langsam 30,00 g (0,13 Mol) P_2S_5 eingetragen. Anschließend wird 15 Minuten lang auf etwa 25°C erwärmt, schnell filtriert und in Eis gekühlt. Das durch Zusatz von Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Dieses Rohsalz, ein Gemisch von Di-, Tri- und Tetrathiophosphaten wird bei Raumtemperatur in der dreifachen Gewichtsmenge 10 %iger Na_2S -Lösung gelöst und in Eis gekühlt. Bei 4°C setzt Kristallisation ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und wie oben gewaschen (Fraktion 1). Versetzt man die Mutterlauge mit 10 ml Alkohol, fällt ein Niederschlag aus, der nach einer Stunde abgesaugt wird (Fraktion 2). Beide Fraktionen werden in analoger Weise umkristallisiert.

Ausbeute: 38,13 g (92,93 mMol) entspricht 37,09 % bezogen auf P_2S_5

3.2.12. Natriumdithiophosphat $Na_3PO_2S_2 \cdot 11H_2O$ (127)

Zu einer Lösung von 100 g NaOH in 500 ml Wasser werden 100,0 g (0,45 Mol) P_2S_5 gegeben, wobei die Temperatur nicht über 50°C steigen soll. Die gelbe Lösung wird nach

Filtration mit 200 ml Alkohol versetzt und in Eis gekühlt. Das nach Stunden ausgefallene Rohsalz wird filtriert, mit 50 %igem und reinem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Dieses Rohsalz wird in Wasser gelöst. Die auf etwa 50°C erwärmte Lösung wird solange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine entnommene Probe mit CoSO_4 -Lösung nicht mehr eine gelbe, sondern eine grüne Fällung liefert und bis noch kein Niederschlag mit CaCl_2 von Monothiophosphat entsteht. Dann fällt man mit Alkohol Natriumdithiophosphat aus, das nochmals aus Wasser umkristallisiert wird.

Ausbeute: 85,7 g (0,22 Mol) entspricht 64,78 % bezogen auf P_2S_5

3.2.13. Natriummonothiophosphat $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

a) nach M. A. Wurtz (128)

35,0 g PSCl_3 (0,21 Mol) (hergestellt nach 129) werden mit einer Lösung von 60 g NaOH in 200 ml Wasser solange unter Rückfluß gekocht, bis alles PSCl_3 gelöst ist. Nach Abkühlen fügt man 50 ml Alkohol zu. Nach völligem Abkühlen in Eis wird das ausgefallene Rohsalz abgesaugt und in 50 ml Wasser bei etwa 40°C wieder aufgelöst. Nach der Filtration fällt bei langsamem Abkühlen analysenreine Substanz an.

Ausbeute: 53,68 g (90,13 mMol) entspricht 43,36 % bezogen auf PSCl_3

b) nach C. Kubierschky (130)

Das Rohsalz wird, wie unter 3.2.12. beschrieben, hergestellt und in 700 ml Wasser aufgelöst. Man erwärmt die Lösung langsam auf etwa 70°C, bis lebhafte Entwicklung von H₂S eintritt. Jetzt wird die Temperatur auf 60°C 15 Minuten lang gehalten und kühlt mit Eis, nachdem 200 ml Alkohol zugegeben wurden. Das Salz wird in 100 ml Wasser bei 40°C in Lösung gebracht und nach dem Filtrieren langsam abgekühlt.

Ausbeute: 123,1 g (0,31 Mol) entspricht 34,58 % bezogen auf P₂S₅

3.2.14. Natriumtetrathioarsenat Na₃AsS₄ · 8H₂O (131)

Man löst 20,0 g (0,10 Mol) As₂O₃ in heißer NaOH, säuert stark mit HCl an und fällt durch Einleiten von H₂S in der Hitze As₂S₃, filtriert und wäscht mit verdünnter HCl gut aus. Durch Einleiten in die Hälfte einer Lösung von 24 g NaOH in 100 ml Wasser bis zur Sättigung und anschließendem Zusatz der anderen Hälfte der Lösung, stellt man eine Na₂S-Lösung her, in der man 6,40 g (0,20 Mol) Schwefel und das wie oben dargestellte As₂S₃ löst. Man dunstet auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation ein.

Ausbeute: 46,5 g (0,11 Mol) entspricht 55,35 %

3.2.15. Natriumtrithioarsenat Na₃AsOS₃ · 11H₂O (132)

Eine Lösung von 20,00 g (48,04 mmol) Na₃AsS₄ · 8H₂O wird mit warmer NaOH-Lösung versetzt und 30 - 40 Minuten zum

Sieden erhitzt. Die durch Zusatz von reinem Alkohol ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit 50 %igem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 15,37 g (33,73 mMol) entspricht 70,21 %

3.2.16. Natriumdithioarsenat $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (133)

0,1 Mol feuchtes, frisch gefälltes As_2S_3 wird mit 6,40 g (0,20 Mol) feingepulvertem Schwefel gemischt und eine Lösung von 24 g NaOH in 200 ml Wasser dazugegeben. Unter öfterem Umrühren läßt man einen Tag stehen, bis der größte Teil des Schwefels in Lösung gegangen ist und filtriert. Man dampft bis zu beginnender Kristallisation ein und läßt erkalten.

Ausbeute: 23,80 g (54,35 mMol) entspricht 27,67 % bezogen auf As_2S_3

3.2.17. Natriummonothioarsenat $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (134)

20,0 g (0,10 Mol) As_2O_3 werden in einer Lösung von 24 g NaOH in 100 ml Wasser gelöst und eine halbe Stunde mit 6,50 g (0,20 Mol) Schwefel gekocht. Man filtriert heiß und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach dem Erkalten saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab.

Ausbeute: 47,5 g (0,11 Mol) entspricht 53,51 %

3.2.18. Natriumtetrathioantimonat $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (135)

Man löst 15,00 g (65,76 mMol) SbCl_3 in 600 ml verdünnter HCl auf. Falls infolge Hydrolyse ein Niederschlag entsteht,

gibt man einige Tropfen konz. HCl hinzu, bis die Lösung klar wird. In diese Lösung leitet man H_2S ein und filtriert den Niederschlag von Sb_2S_3 ab. Man trägt ihn in 60 ml 20 %ige NaOH ein, gibt 6,00 g (0,19 Mol) Schwefel hinzu und erhitzt unter ständigem Rühren zum Sieden, bis die orangerote Färbung in Gelb übergegangen ist. Verdampftes Wasser ist während des Kochens zu ersetzen. Nach dem Filtrieren wird bis zur einsetzenden Kristallisation eingedampft. Trübt sich die Lösung dabei, gibt man einige ml 20 %ige NaOH bis zum Klarwerden zu. Nach dem völligen Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Anschließend Trocknen im Exsikkator über gebranntem Kalk.

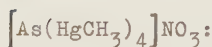
Ausbeute: 12,83 g (26,64 mmol) entspricht 69,61 %

3.3. Darstellung der Tetrakismethylmercurio-pniktonium-Salze

3.3.1. $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$



Arsenwasserstoff wird, bei strengstem Sauerstoffausschluß, unter kräftigem Stickstoffstrom in eine Lösung von $\text{H}_3\text{CHg-O-tButoxid}$ und H_3CHgX in Isopropanol eingeleitet. Liegt $\text{X} = \text{NO}_3^-$ vor, fallen sofort weiße Kristalle aus, bei $\text{X} = \text{BF}_4^-$ und PF_6^- hat der erhaltene Niederschlag eine leicht graue Färbung. Filtrieren und Trocknen der Substanzen geschieht unter Stickstoffatmosphäre, bei $\text{X} = \text{NO}_3^-$ zusätzlich unter Lichtausschluß. Reinigung durch Umkristallisation blieb bei allen verwendeten Lösungsmitteln erfolglos, da eine Zersetzung der Verbindungen eintritt, die bei Erwärmen des Lösungsmittels (Methanol, Aceton, Äther, DMSO) schlagartig einsetzt. Oberhalb 180°C zersetzen sich die Substanzen ohne zu schmelzen.

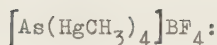


	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	7,49	80,29	4,81	1,20
Analyse:		79,49	4,76	1,71

Eingesetzt: 3,00 g (26,7 mMol) K-O-tBu

2,47 g (8,90 mMol) H_3CHgNO_3

Ausbeute: 2,19 g (2,19 mMol) entspricht 24,63 %.

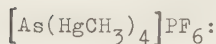


	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	7,31	78,34	4,69	1,17
Analyse:	7,03	78,13	4,64	1,13

Eingesetzt: 3,00 g (26,7 mMol) K-O-tBu

2,70 g (8,92 mMol) H_3CHgBF_4

Ausbeute: 2,25 g (2,20 mMol) entspricht 24,62 %.



	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	6,92	74,14	4,43	1,11
Analyse:	6,58	72,98	4,85	1,41

Eingesetzt: 3,00 g (26,7 mMol) K-O-tBu

3,22 g (8,93 mMol) H_3CHgPF_6

Ausbeute: 2,31 g (2,13 mMol) entspricht 23,91 %.

3.3.2. Versuch der Darstellung von $[\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$

(X = NO_3^- , BF_4^- , PF_6^-)

Strömt Antimonwasserstoff unter gleichen Bedingungen, wie unter 3.3.1. beschrieben, in isopropanolische Lösungen von $\text{H}_3\text{CHg-O-tButoxid}$ und H_3CHgX ein, fallen augenblicklich elementares Antimon und Quecksilber aus. Änderungen der Darstellungsmethoden führten zu keinem Erfolg.

3.4. Darstellung von Trismethylquecksilber-pniktiden

3.4.1. $\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$

Arsenwasserstoff wird in eine Lösung von H_3CHgBr in Isopropanol eingeleitet. Nach einigen Minuten fällt weißbrauner Niederschlag an. Nach beendeter Umsetzung wird zum völligen Vertreiben von überschüssigem Arsenwasserstoff noch 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Filtrieren und Trocknen der Substanz unter Inertgasatmosphäre.

	As	Hg
Berechnete Zusammensetzung:	10,83	83,38
Analyse:	10,08	82,01

Eingesetzt: 5,00 g (16,9 mmol) H_3CHgBr

Ausbeute: 0,31 g (0,43 mmol) entspricht 7,21 %.

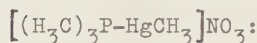
3.4.2. Versuche zur Darstellung von $\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_3$

Analoge Versuche zu 3.4.1. mit Antimonwasserstoff bringen keine Hinweise für die Existenz von $\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_3$. Neben elementarem Antimon und Quecksilber fallen noch dunkle, nicht identifizierbare Niederschläge an. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann nur die Ausgangsverbindung, vermischt mit Zersetzungsprodukten, erhalten werden.

3.5. Darstellung von Monomethylmercurio-trimethylpnikto- nium-Salzen

3.5.1. $[(H_3C)_3P-HgCH_3]X$

Reines Trimethylphosphan ergibt beim Vereinigen mit H_3CHgX in Isopropanol sofort weißen kristallinen Niederschlag von $[(H_3C)_3P-HgCH_3]X$. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther wird aus Methanol oder Aceton umkristallisiert.

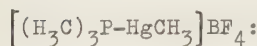


	P	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	8,75	56,73	13,59	3,39
Analyse:		56,13		

Eingesetzt: 3,75 g (13,5 mmol) H_3CHgNO_3

Ausbeute: 4,49 g (12,7 mmol) entspricht 94,13 %.

Schmelzpunkt: 186°C

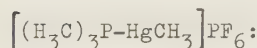


	P	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	8,18	53,01	12,70	3,17
Analyse:		52,96	12,75	3,29

Eingesetzt: 4,09 g (13,3 mmol) H_3CHgBF_4

Ausbeute: 4,98 g (13,1 mmol) entspricht 97,26 %.

Zersetzung der Substanz ohne zu schmelzen ab 178°C.



	P	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	7,09	45,95	11,01	2,75

Analyse: 45,85 11,34 2,34

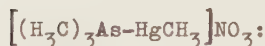
Eingesetzt: 4,88 g (13,5 mMol) H_3CHgPF_6

Ausbeute: 5,84 g (16,2 mMol) entspricht 98,82 %.

Schmelzpunkt: 242°C

3.5.2. $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{As-HgCH}_3]\text{X}$

Gleiche Arbeitsweise wie bei 3.5.1. liefert weiße Niederschläge, die bei Umkristallisation aus Methanol, allerdings unter beträchtlichen Verlusten, als lange farblose Nadeln anfallen.

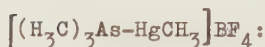


	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	18,84	50,48	12,08	3,02
Analyse:		49,87	11,97	3,04

Eingesetzt: 3,75 g (13,5 mMol) H_3CHgNO_3

Ausbeute: 5,03 g (12,7 mMol) entspricht 94,91 %.

Schmelzpunkt: 158°C

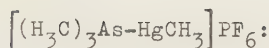


	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	17,74	47,50	11,37	2,84
Analyse:		46,84	11,36	2,86

Eingesetzt: 4,09 g (13,3 mMol) H_3CHgBF_4

Ausbeute: 5,49 g (12,9 mMol) entspricht 96,15 %.

Zersetzung der Substanz ohne zu schmelzen ab 175°C.

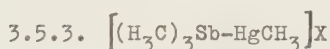


	As	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	15,59	41,75	10,00	2,50
Analyse:		41,04	10,00	2,59

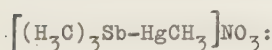
Eingesetzt: 4,88 g (13,5 mMol) H_3CHgPF_6

Ausbeute: 6,37 g (13,2 mMol) entspricht 98 %.

Schmelzpunkt: 179°C



Reines Trimethylstiban oder aufgelöst in Äther wird in eine Lösung von H_3CHgX in Isopropanol destilliert. Liegen $\text{X} = \text{NO}_3^-$ oder PF_6^- vor, fallen weiße Niederschläge an, bei $\text{X} = \text{BF}_4^-$ scheidet sich neben farblosen Kristallen auch elementares Quecksilber ab. Die Substanzen lassen sich aus Methanol umkristallisieren. Beträchtliche Mengen ausgefallenen Quecksilbers vermindern jedoch die Ausbeute an analysenreinem $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sb-HgCH}_3]\text{X}$.

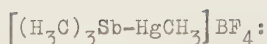


	Sb	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	27,40	45,15	10,81	2,70
Analyse:	26,93	45,21	10,37	2,92

Eingesetzt: 3,75 g (13,5 mMol) H_3CHgNO_3

Ausbeute: 5,21 g (11,7 mMol) entspricht 86,83 %.

Schmelzpunkt: 83°C

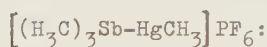


	Sb	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	29,95	42,76	10,24	2,56
Analyse:	28,93	41,88	9,21	2,45

Eingesetzt: 4,09 g (13,3 mMol) H_3CHgBF_4

Ausbeute: 5,81 g (12,3 mMol) entspricht 91,64 %.

Schmelzpunkt: 117°C



	Sb	Hg	C	H
Berechnete Zusammensetzung:	23,09	38,04	9,11	2,28
Analyse:	22,31	37,65	9,58	2,79

Eingesetzt: 4,88 g (13,5 mMol) H_3CHgPF_6

Ausbeute: 6,78 g (12,8 mMol) entspricht 95,09 %.

Schmelzpunkt: 132°C

3.5.4. Versuch zur Darstellung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Bi}-\text{HgCH}_3]\text{X}$

Beim Destillieren von reinem Trimethylbismutan in eine Lösung von H_3CHgX in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, konnten weiße Niederschläge erhalten werden. IR- und Raman-Spektren ließen jedoch keine Hg-C-Bande erkennen, ebenso unterschieden sich die Substanzen in ihrem chemischen Verhalten beträchtlich von ihren homologen Verbindungen. Die Untersuchungen wurden daraufhin eingestellt.

3.5.5. Versuch zur Darstellung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}-\text{HgCH}_3]\text{X}$
($\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^-)

Gasförmiges bzw. flüssiges Trimethylamin ergibt mit H_3CHgX in organischen Lösungsmitteln keinen Niederschlag. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen verunreinigte Ausgangsprodukte an.

3.6. Umsetzungen von $\text{Na}_3\text{MS}_{4-n}\text{O}_n$ mit H_3CHgX
($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$)

Die Durchführung der Versuche geschah in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. $\text{Na}_3\text{MS}_{4-n}\text{O}_n$ wurden mit und ohne Kristallwasser (136 - 138) eingesetzt. Alle Umsetzungen brachten bis zum Molverhältnis $\text{H}_3\text{CHgX} : \text{Na}_3\text{MS}_{4-n}\text{O}_n = 10 : 1$ das gleiche Ergebnis: einen Niederschlag von $(\text{H}_3\text{CHg})_2\text{S}$.

3.7. Meßverfahren

3.7.1. Infrarot-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit Doppelstrahl-Gitterspektrometern der Fa. Perkin-Elmer, Modelle 257 ($4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$) und 621 ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Spektren wurden an Nujol- bzw. Tripendispersion, eingebettet zwischen KBr- und Polyäthylen-Scheiben, sowie an KBr- und Polyäthylen-Preßlingen registriert.

3.7.2. FIR-Spektren

Die FIR-Spektren wurden mit dem Fourier-Spektrometer FIR-30 der Fa. Polytec aufgenommen. Die Proben wurden als Polyäthylen-Preßlinge vermessen.

3.7.3. Laser-Raman-Spektren

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer der Fa. Cary, Modell 82, durchgeführt. Die Probenanregung erfolgte mit einem Kr-Ionen-Laser (verwendete Wellenlänge 647,1 nm) der Firma Spectra-Physics, Modell 164. Kristalline Proben wurden entweder in einer Glaskapillare von 1 mm Durchmesser oder in einem zur Geräteausstattung gehörigen Substanzhalter vermessen. Vor Aufnahme der Lösungsspektren wurden die Lösungen durch eine Membran filtriert. Als Lösungsmittel diente Methanol. Die Vermessung erfolgte in einer speziellen Glasküvette. Durch Anbringen eines geeigneten Spiegelsystems (Multipass) wird erreicht, daß der Laser-Strahl die Probe etwa drei- bis viermal durchsetzt.

3.7.4. ^1H -NMR-Spektren

Die Spektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Jeol, Modell C-60 HL, registriert. Als Lösungsmittel dienten d_3 -Acetonitril, d_6 -Aceton, d_4 -Methanol und schweres Wasser. Die Tieftemperaturangaben sind mit einem Fehler von $\pm 2^\circ\text{C}$ behaftet.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen an einkernigen Metallo-Komplexen mit Methylquecksilber als Liganden wurden die Komplex-Verbindungen $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , PF_6^-) synthetisiert und spektrometrisch untersucht. Durch Einwirken von Arsan (AsH_3) auf eine Lösung von H_3CHgX : $\text{H}_3\text{CHg-O-tButoxid} = 1 : 3$ in Isopropanol konnte der Tetra-kismethylmercurio-arsonium-Komplex erhalten werden. Analoge Versuche mit Stiban (SbH_3) lieferten im Rahmen einer Redox-Reaktion elementares Quecksilber und Antimon.

Durch IR-, FIR-, Raman-spektrometrische und röntgenographische Untersuchungen wurden die Verbindungen $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$ charakterisiert. $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ erwies sich als isotyp mit den homologen Ammonium- und Phosphonium-Komplexen (Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5 - \text{P2}_1/\text{c}$). Wegen der geringen Stabilität des komplexen Arsonium-Ions konnten Raman- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Lösungen nicht gemessen werden. In den Schwingungsspektren der stabilen festen Verbindungen treten als Folge von Kristallfeld-Effekten weitgehend Aufhebung von Entartung und Aktivierung von Normalschwingungen auf, die bei Idealsymmetrie der Gitterbausteine inaktiv sein sollten. So wird z.B. im $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$, bei dem Kation und Anion allgemeine Lagen besetzen, im Bereich der $\sigma_s \text{CH}_3$ -Schwingung eine vollständige Aufhebung der ursprünglich dreifachen Entartung beobachtet. Statt der unter T_d -Symmetrie zu erwartenden zwei Frequenzen werden vier Frequenzen beobachtet,

was auf Site-Symmetrie-Effekte zurückgeführt werden kann.

Aus den beobachteten Normalschwingungen $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ des AsHg_4 -Gerüsts im $[\text{As}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ können die folgenden Kraftkonstanten in einem modifizierten Valenzkraftfeld (MVFF) berechnet werden:

$$\begin{aligned} f &= 1,19 \text{ N cm}^{-1} & f' &= 0,08 \text{ N cm}^{-1} \\ d - 2d' + d'' &= 0,09 \text{ N cm}^{-1} & g' - g'' &= -0,04 \text{ N cm}^{-1} \end{aligned}$$

Vergleiche mit den homologen Ammonium- und Phosphonium-Komplexen $[\text{Pn}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ ($\text{Pn} = \text{N}, \text{P}$) zeigen eine systematische Abnahme der Schwingungsfrequenzen und sämtlicher Kraftkonstanten in der Reihe $\text{N} > \text{P} > \text{As}$.

Wirkt Arsan (AsH_3) auf Methylquecksilberbromid (H_3CHgBr) in Isopropanol ein, so wird Trismethylquecksilber-arsan ($\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$) erhalten. Diese licht- und sauerstoffempfindliche Substanz ergibt bei Lufteinwirkung Trismethylquecksilber-arsan-oxid ($\text{O}=\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$). Beide Substanzen wurden IR- und Raman-spektroskopisch untersucht und ihre Schwingungen zugeordnet. Polarisationsmessungen für die gelöste Substanz waren wegen der geringen Stabilität nicht möglich. Die Schwingungen des AsHg_3 -Gerüsts lassen auf die Punktgruppe C_{3v} schließen. Versuche, $\text{Sb}(\text{HgCH}_3)_3$ herzustellen, waren erfolglos.

Verbindungen vom Typ $[\text{Me}_3\text{Pn-HgCH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$) mit $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ wurden zum Teil neu synthetisiert. Der homologe Wismut-Komplex konnte nicht erhalten werden. Die Verbindungen wurden durch IR-, FIR-, Raman- und $^1\text{H-NMR}$ -

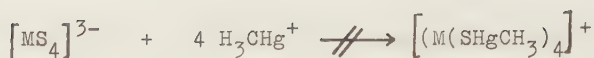
Messungen charakterisiert und ihre Schwingungen zugeordnet. Wie bei den Tetramethylmercurio-onium-Komplexen folgen die Schwingungen der Methylquecksilber-Gruppe einem systematischen Gang. Mit fallender Elektronegativität des Pniktids wird eine bathochrome Verschiebung dieser Schwingungsfrequenzen beobachtet. Die relative Differenz der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung des PnC_3 -Gerüsts nimmt mit abnehmender Elektronegativität der Pniktide ab.

Bei ^1H -NMR-Messungen zeigt sich, daß bei Raumtemperatur die Kopplung zwischen ^{199}Hg und ^1H über zwei Bindungen beobachtet wurde, die einer Kopplung über drei Bindungen entsprechenden Satelliten jedoch fehlen. Erst bei tiefer Temperatur wird die Kopplungskonstante $^3J(\text{HgPnCH})$ beobachtbar. Offensichtlich wird ein bei Raumtemperatur rasch verlaufender Ligandenaustausch durch Temperaturerniedrigung so verlangsamt, daß $^{199}\text{Hg-Pn-C-}^1\text{H}$ -Kopplung sichtbar wird. Den Spektren können die folgenden Kopplungskonstanten entnommen werden:

$$^3J(\text{HgPCH}) = 44 \text{ Hz}, \quad ^3J(\text{HgAsCH}) \approx 30 \text{ Hz}, \quad ^3J(\text{HgSbCH}) \approx 20 \text{ Hz}.$$

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur werden die ursprünglich einfachen Spektren wieder erhalten. Die Austauschphänomene sind also reversibel.

Der Versuch, aus einem schon komplexen anionischen Zentralkörper $[\text{MS}_4]^{3-}$ mit H_3CHgX ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$; $\text{M} = \text{P, As, Sb}$) einen mehrschaligen Metallo-Komplex aufzubauen, etwa nach:



war nicht erfolgreich. Auch durch Einwirken von H_3CHgX auf Oxo-thio-Anionen $[\text{MO}_{4-n}\text{S}_n]^{3-}$ konnte nicht der erhoffte Übergang zwischen Acido- und Metallo-Komplexen vollzogen werden. Bei allen Versuchen fiel immer $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ an, was auf kooperative Hydrolyse der in wässriger Lösung sonst stabilen Thio-Anionen schließen läßt.

5. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) G. Bergerhoff, Angew. Chem. 76 (1964) 697.
- 2) D. Breitinger, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 3) C. K. Jørgensen, Structure and Bonding 1 (1966) 234.
- 4) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533;
J. Chem. Educ. 45 (1969) 581, 643.
- 5) S. Ahrland, Structure and Bonding 1 (1966) 207.
- 6) S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Reviews (London) 12 (1958) 265.
- 7) D. Grdenić, Quart. Reviews 19 (1965) 303.
- 8) A. L. Allred, J. inorg. nucl. Chem. 17 (1961) 215.
- 9) G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, Helv. Chim. Acta 48 (1965) 28.
- 10) R. Barbieri, G. Faraglia, M. Giustiniani und L. Roncucci, J. inorg. nucl. Chem. 26 (1964) 203.
- 11) G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 223.
- 12) K. Brodersen, Chem. Ber. 90 (1957) 2703.
- 13) G. E. Coates und A. Lauder, J. Chem. Soc. A (London) (1965) 1857.
- 14) G. B. Deacon und H. J. S. Green, J. Chem. Soc. A (London) (1968) 1182.
- 15) R. J. Cross, A. Lauder und G. E. Goggin, Chem. and Ind. 40 (1962) 2013.
- 16) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 1041.

- 17) K. Geske, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nbg. (1971).
- 18) D. Breitingner, K. Geske und W. Beitelschmidt, Angew. Chem. 83 (1971) 557.
- 19) D. Grdenić und F. Zado, J. Chem. Soc. (London) (1962) 521.
- 20) D. Grdenić und B. Marcusić, J. Chem. Soc. (London) (1958) 2434.
- 21) D. Grdenić und F. Zado, Croat. Chem. Acta 29 (1957) 425.
- 22) N. Q. Dao und D. Breitingner, Spectrochim. Acta 27A (1971) 905.
- 23) D. Breitingner und N. Q. Dao, J. Organomet. Chem. 15 (1968) P 21.
- 24) W. Beitelschmidt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 25) W. Beitelschmidt, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- 26) S. Kauer, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nbg. (1970).
- 27) G. Beringer, Privatmitteilung.
- 28) W. Thiel, F. Weller, J. Lorberth und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 381 (1971) 57.
- 29) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock und J. G. Eary, J. Chem. Soc. Dalton (London) (1972) 647.
- 30) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 23A (1967) 2077.
- 31) J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 24A (1968) 863.
- 32) M. Dadić und D. Grdenić, Croat. Chem. Acta 32 (1960) 39.
- 33) W. Morell, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nbg. (1972).

- 34) R. A. Nyquist und J. R. Mann, Spectrochim. Acta 28A
(1972) 511.
- 35) P. L. Goggin und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc.
58 (1962)
- 36) M. Kesler und D. Grdenić, Referate des XVII. IUPAC-
Kongress, München (1959), S. 19.
- 37) K. Brodersen, Habilitationsschrift, Universität
Tübingen (1957).
- 38) D. Breitingner und K. Brodersen, Angew. Chem. 82 (1970) 379.
- 39) H. Puff, Angew. Chemie 74 (1962) 659.
- 40) H. Puff und H. Gotta, Naturwissenschaften 51 (1964) 535.
Z. anorg. allg. Chem. 343 (1966) 225.
- 41) F. W. Bennett, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J.
Chem. Soc. 1565 (1953).
- 42) F. W. Bennett, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J.
Chem. Soc. 3896 (1954).
- 43) A. B. Burg und W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4242.
- 44) J. Grobe und R. Demuth, Angew. Chem. 23 (1972) 1153.
- 45) S. Ansari, J. Grobe und P. Schmid, J. Fluorine Chem. im Druck
- 46) A. J. Canty und B. M. Gatehouse, Chem. Comm. (1971) 443.
- 47) R. Palmer, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nbg. (1968).
- 48) K. Brodersen, R. Palmer und D. Breitingner, Chem. Ber.
104 (1971) 3602.
- 49) G. B. Deacon und J. H. S. Green, Spectrochim. Acta. 24A
(1968) 845.
- 50) G. B. Deacon, J. H. S. Green und D. J. Harrison, Spectro-
chim. Acta 24A (1968) 1921.

- 51) G. Deganello, G. Dolcetti, M. Giustiniani und U. Belluco,
J. Chem. Soc. A (London) (1969) 2138.
- 52) R. A. G. Marshall und D. R. Polland, J. Organomet.
Chem. 27 (1971) 149.
- 53) Nachrichten Chem. Techn. 18 (1970) 314.
- 54) G. A. Razuvaev, V. J. Ščerbakov und S. F. Žil'cov,
Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 12 (1968) 2803.
- 55) V. J. Ščerbakov und S. F. Žil'cov, Ž. Obšč. Chim. 102
(1970) 9, 2046.
- 56) R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 56.
- 57) E. Amberger, Chem. Ber. 94 (1961) 1447.
- 58) R. H. Nuttal, E. R. Roberts und D. W. A. Sharp,
J. Chem. Soc. (1962) 2854.
- 59) M. Becke-Goehring und H. Thielemann, Z. anorg. Chem.
33 (1961) 308.
- 60) D. Benlian und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France,
(1963) 1583.
- 61) H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiss, Z. Naturforschung
20b (1965) 811.
- 62) A. Müller, E. Diemann und M. J. F. Leroy, Z. anorg.
allgem. Chemie 372 (1970) 113.
- 63) R. S. Halford, J. Chem. Phys. 14 (1946) 8.
- 64) R. L. Carter, J. Chem. Ed. 48 (1971) 297.
- 65) W. E. Keller und R. S. Halford, J. Chem. Phys. 17 (1949) 26.
- 66) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, Wiley Interscience, New York (1970).
- 67) K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Akad. Verlagsges. (1943)
Leipzig.

- 68) M. H. Brooker und D. E. Irish, Can. J. Chem. 48
(1970) 1183.
- 69) M. Donoghue, P. H. Hepburn und S. D. Ross, Spectrochim.
Acta 27A (1971) 1065.
- 70) K. R. Loos, V. A. Campanile und C. T. Goetschel,
Spectrochim. Acta 26A (1970) 365.
- 71) J. A. A. Ketelaar und R. L. Fulton, Z. Elektrochem.
64 (1960) 641.
- 72) H. A. Bonadeo und E. Silberman, Spectrochim. Acta 26A
(1970) 2337.
- 73) J. Goubeau und W. Bues, Z. anorg. allgem. Chem. 268
(1952) 221.
- 74) K. Bühler und W. Bues, Z. anorg. allgem. Chem. 308
(1961) 62.
- 75) R. D. Peacock und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. (1959)
2762.
- 76) L. A. Woodward und L. E. Anderson, J. Inorg. Nucl. Chem.
3 (1956) 326.
- 77) G. M. Begun und A. C. Rutenberg, Inorg. Chem. 6 (1967)
2212.
- 78) H. F. Shurvell, Canad. Spectroscopy 12 (1967) 156.
- 79) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic
Molecules, D. van Nostrand, Princeton (1945) New York.
- 80) J. M. Hollas, Symmetry in Molecules, Chapman and Hall
Ltd, London 1972.
- 81) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
Steinkopf-Verlag (1962) Darmstadt.
- 82) D. Breiting, in Vorbereitung.

- 83) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1966) S. 69.
- 84) loc. cit. 83, S. 7.
- 85) loc. cit. 83, S. 65.
- 86) Z. Meić und M. Randić, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 1438.
- 87) P. L. Goggin und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1423.
- 88) D. Breitinger, A. Zober und M. Neubauer, J. Organomet. Chem. 30 (1971) C 49.
- 89) J. Lorberth und F. Weller, J. Organomet. Chem. 32 (1971) 45.
- 90) G. A. Rodley, D. M. L. Goodgame und F. A. Cotton, J. Chem. Soc. (1965) 1499.
- 91) R. R. Shagidullin und J. A. Lamanova, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim, (1969) 1235.
- 92) R. R. Shagidullin, J. A. Lamanova und A. K. Urazgil deeva Dokl. Akad. Nauk SSSR 174 (1967) 1359.
- 93) W. Beitelschmidt, Privatmitteilung.
- 94) E. J. Rosenbaum, D. J. Rubin und C. R. Sandberg, J. Chem. Phys. 8 (1940) 366.
- 95) K. Feher und W. Kolb, Naturwiss. 27 (1939) 615.
- 96) G. Bouquet und M. Bigorgne, Spectrochim. Acta 23A (1967) 1231.
- 97) P. J. D. Park und P. J. Hendra, Spectrochim. Acta 24A (1968) 2081.
- 98) R. D. Lide und D. E. Mann, J. Chem. Phys. 29 (1958) 914.
- 99) P. J. D. Park und P. J. Hendra, Spectrochim. Acta 25A (1969) 227.

100. D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton und J. G. Smith, J. Chem. Soc. A (London)(1970) 545.
101. H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. 104 (1971) 2821.
102. A. Müller, K. H. Schmidt, K. H. Tytko, J. Bouwma und F. Jellinek, Spectrochim. Acta 28A (1972) 381.
103. K. H. Schmidt, A. Müller, J. Bouwma und F. Jellinek, J. Mol. Structure 11 (1972) 275.
104. E. Fluck, Die kernmag. Resonanz und ihre Anwendung in der anorg. Chem., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963) S. 10.
105. C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1965) B 73.
106. H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, zitiert in Lit. 101.
107. M. Eigen, G. Geier und W. Kruse, in Essays in Coordination Chemistry, S. 164.
108. H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. 105 (1972) 2985.
109. Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex(III), Firmenschrift der Fa. Merck (Darmstadt), S. 32.
110. G. O. Müller, Praktikum der quant. chem. Analyse, S. Hirz Verlag, Leipzig 1967, S. 192.
111. B. Wurtzschmitt, Chem. Ztg. 74 (1950) 365.
112. loc. cit. 110, S. 199.
113. R. Müller und C. Dathe, Chem. Ber. 98 (1965) 235.
114. L. G. Makarova und A. N. Nesmeyanov, The Organic Compounds of Mercury, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1967) S. 19.

115. E. Wiberg und K. Mödritzer, Z. Naturforschung 12b
(1957) 123.
116. W. L. Jolly, Inorganic Syntheses Vol. VII, S. 34,
Mc Graw-Hill Book Company, New York.
117. F. G. Mann und A. F. Wells, J. Chem. Soc. (1938) 708.
118. M. Halmann, Spectrochim. Acta 16 (1960), 407.
119. J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow und J. G.
Smith, J. Chem. Soc. A (1968) 464.
120. loc. cit. 117, S. 706.
121. L. Fournier und J. G. Riess, Syn. Inorg. Metal-Org.
Chem. 2(1) (1972) 53.
122. H. Hibbert, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 (1906) 160.
123. K. Schäfer und F. Hein, Z. anorg. allg. Chem. 100
(1917) 297.
124. E. Glätzel, Z. anorg. allg. Chem. 44 (1905) 65.
125. C. Kubierschky, J. prakt. Chem. (2) 31 (1855) 105.
126. R. Klement, Z. anorg. Chem. 253 (1947) 244.
127. loc. cit. 125, S. 101.
128. M. A. Wurtz, Ann. Chim. Phys. (3) 20 (1847) 473.
129. F. Knotz, Österr. Chemiker-Z. 50C (1949) 128.
130. loc. cit. 125, S. 93.
131. R. Fresenius, Z. analyt. Chem. 1 (1862) 192.
132. N. J. Brodskaya, M. J. Gerber, V. P. Theodorovich und
A. D. Shusharina, Zh. Prikl. Khim. 30 (1957) 1588.
133. R. F. Weinland und P. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem.
26 (1901) 340.
134. R. F. Weinland und O. Rumpf, Ber. dtsh. Chem. Ges.
29 (1896) 1009.

135. W. Feit, R. Kubierschky, Ber. dtsh. Chem. Ges. 21
(1882) 1662.
136. G. Tridot und J. Tudo, Bull. Soc. Chim. France (1960)
1231.
137. S. K. Yasuda und J. L. Lambert, J. Am. Chem. Soc. 76
(1954) 5356.
138. G. Spacu und A. Pop, Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine
19 (1937) 117.

L e b e n s l a u f

Am 18. Oktober 1943 wurde ich als Sohn des selbständigen Handelsvertreters Paul Arnold und seiner Ehefrau Maria, geb. Brüderlein, in Erlangen geboren.

Von 1949 bis 1954 besuchte ich die Volksschule in Schnaittach-Markt, anschließend das humanistische Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg. 1964 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Ab 1964 studierte ich an der Juristischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. Mit dem Wintersemester 1965 begann ich das Studium der Fächerverbindung Chemie und Biologie und bestand im Herbst 1970 die Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien.

Die vorliegende Dissertation wurde unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. D. Breitingen von Dezember 1970 bis Mai 1973 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Seit 8. Juli 1971 bin ich mit Sieglinde Arnold, geb. Kauer, verheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990